



**Ana Sofia Vila Mona
Santiago**

**Estratégias para o aumento da retenção de
polissacarídeos durante a produção de pasta *kraft*
de *Eucalyptus globulus*.**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Prof. Doutor Carlos Pascoal Neto, Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Apoio financeiro da FCT e do FSE no âmbito do III Quadro Comunitário de Apoio.

Às minhas filhas Laura e Maria Afonso

o júri

presidente

Prof. Doutor Casimiro Adrião Pio
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Carlos Pascoal Neto
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro (Orientador)

Prof. Doutor Dmitry Victorovitch Evtyugin
Professor associado com Agregação da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Rogério Manuel dos Santos Simões
Professor associado da Faculdade de Engenharia da Universidade da Beira Interior

Prof.^a Doutora Maria da Graça Videira Sousa Carvalho
Professora auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Licenciado Serafim Manuel Cruz de Bragança Tavares
Director do RAIZ - Instituto de Investigação da Floresta e do Papel

agradecimentos

Ao Prof. Doutor Carlos Pascoal Neto pelo apoio e incentivo constantes ao longo da realização deste trabalho.

Ao Prof. Doutor Dmitry Evtuguin pela realização das análises por GPC e por ter partilhado comigo informação de grande valor científico.

À Doutora Paula Pinto pelo nascimento de uma amizade recheada de gargalhadas, pelo incentivo e pela colaboração inestimável na crítica e leitura de revisão dos artigos científicos produzidos e da presente tese.

Ao Eng. Gabriel Sousa pela leitura de revisão da tese e pela forma incansável e generosa com que sempre se dispôs a discutir e criticar, de forma construtiva, o trabalho realizado durante a preparação da tese.

A todos os técnicos de laboratório do RAIZ, em especial ao Sr. Zé Carlos, Sr. Martins e Sr. Sousa Pinto, pela forma simpática e interessada com que me ajudaram na execução deste trabalho, nomeadamente no que diz respeito à realização dos ensaios de branqueamento e de caracterização papeleira das pastas. À Eng. Belinda Soares pelo contributo na parte experimental e pela gentileza com que sempre atendeu os meus pedidos.

A todos os meus colegas do grupo de Materiais Macromoleculares e Lenhocelulósicos pelo carinho e por todos os bons momentos que partilhámos. Um agradecimento especial à Eng. Carla Vilela e Dr^a Sandra Magina pela disponibilidade e contributo na realização experimental deste trabalho, nomeadamente durante as alturas mais críticas das minhas duas gravidezes.

Ao Carlos Afonso, a toda a minha família e amigos que me apoiaram incondicionalmente.

Ao RAIZ por me ter acolhido, disponibilizado o equipamento e outros meios técnicos para a realização deste trabalho, efectuado os ensaios de branqueamento das pastas e pelo co-financiamento do Projecto de Investigação POCTI/EQU/46124/2002.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia e Fundo Social Europeu no âmbito do III Quadro Comunitário de Apoio pela concessão da bolsa de Doutoramento SFRH/BD/8166/2002.

palavras-chave

Eucalyptus globulus, cozimento *kraft*, rendimento, antraquinona, repartição de carga

resumo

O crescente aumento do custo da madeira impulsionou o desenvolvimento de estratégias que fazem um aproveitamento mais racional dos recursos naturais. Uma vez que é durante a etapa do cozimento que ocorrem as perdas de polissacarídeos mais significativas, tem-se assistido à procura de soluções que maximizam o rendimento do processo. A realização deste trabalho surge neste contexto e, como tal, teve como principal propósito a avaliação da resposta da madeira de *E. globulus* a algumas modificações ao cozimento *kraft* convencional que objectivam o aumento da retenção de polissacarídeos na fibra durante o processo. Paralelamente, este trabalho permitiu aprofundar o conhecimento dos mecanismos que levam à degradação e/ou dissolução do polissacarídeos durante o processo de cozimento *kraft* da madeira em estudo.

Foi testado o uso de vários aditivos (antraquinona, tensioactivo, metanol, metaborato de sódio e ureia) ao cozimento *kraft* de *E. globulus*, tendo-se concluído que a antraquinona é o aditivo mais eficaz na retenção de polissacarídeos na matriz fibrosa (2% em base de madeira a.s.). A interrupção precoce do cozimento *kraft* (final da fase principal) e posterior deslenhificação com O₂ é, igualmente, uma estratégia atractiva para o aumento de polissacarídeos na fibra de *E. globulus*, pois a deslenhificação com O₂ apresenta uma selectividade mais elevada que a fase residual do cozimento *kraft* desta madeira.

O efeito da repartição das cargas alcalina efectiva (AE) e de Na₂S ao longo do cozimento foi avaliada. Numa primeira fase, a carga AE foi distribuída apenas por dois pontos (início da fase de impregnação e início da fase de deslenhificação do cozimento). Embora a aplicação de diferentes carga AE durante a fase de impregnação resulte em diferentes extensões de remoção de lenhina e de polissacarídeos da matriz fibrosa, verificou-se que essas diferenças são completamente atenuadas até ao final dos cozimentos. Concluiu-se, deste modo, que para uma carga AE total igual a cerca de 12% a distribuição da carga AE por dois pontos distintos não tem um efeito notório no rendimento do cozimento desta madeira.

Uma distribuição mais uniforme da carga AE ao longo do cozimento (quatro pontos de adição) resultou num maior efeito ao nível do rendimento do processo e da qualidade da pasta obtida, tendo-se verificado que a concentração AE durante o período de temperatura máxima afecta significativamente a retenção de polissacarídeos na matriz fibrosa. Os ganhos de rendimento resultantes da distribuição de carga foram expressivos para uma carga AE total adicionada superior a 12%. Os resultados obtidos sugerem, todavia, que carga AE adicionada ao cozimento *kraft*, mais do que a repartição desta ao longo do cozimento, é o factor determinante para uma retenção elevada dos polissacarídeos. O *E. globulus* apresenta características peculiares tanto ao nível da composição química como ao nível da estrutura dos principais componentes, permitindo a aplicação de cargas alcalinas mais baixas que as usadas com outras madeiras folhosas. Deste modo, a repartição de uma carga AE baixa traz poucos benefícios ao nível do aumento do rendimento do processo, dando origem, todavia, a uma pasta com cadeias celulósicas mais preservadas. Relativamente à carga de Na₂S no cozimento verificou-se que a concentração de iões HS⁻ na fase inicial do cozimento tem um efeito pouco

pronunciado na selectividade do processo, o que foi atribuído à natureza extremamente reactiva da lenhina da madeira de *E. globulus*. Por outro lado, a concentração de iões HS^- no início da fase principal é determinante para a selectividade do mesmo. Conclui-se, desta forma, que a repartição da carga AA ao longo do cozimento, que implica uma diminuição da concentração de iões HS^- na fase inicial, não prejudica a selectividade do cozimento, desde que seja assegurada uma concentração elevada destes iões no início da fase principal.

A comparação de três diferentes tipos de cozimento *kraft* (convencional, repartição da carga AE e adição de AQ) permitiu aprofundar o conhecimento acerca do comportamento dos polissacarídeos ao longo dos diferentes processos e conhecer, com maior detalhe, a acção da AQ no processo de deslenhificação. A perda de glucose é significativa durante a fase de impregnação, devido à solubilização das glucanas da madeira de *E. globulus*, e durante o período inicial à temperatura máxima, consequência das reacções de hidrólise alcalina e *peeling* secundário. A remoção das xilanas da matriz fibrosa ocorre, principalmente, durante a fase de impregnação e subida de temperatura até 160°C. Para a elevada estabilidade das xilanas durante o período de temperatura máxima contribui a estrutura característica desta hemicelulose nas madeiras de eucalipto e a baixa concentração AE vigente neste período.

A análise dos polissacarídeos ao longo dos cozimentos foi complementada pela quantificação e caracterização química dos polissacarídeos precipitáveis no licor negro. No precipitado, para além da xilose (cerca de 80% do teor em polissacarídeos), foi encontrada uma quantidade considerável de glucose (cerca de 10% do teor em polissacarídeos), atribuída às cadeias de amilopectina presentes no *E. globulus*. As elevadas massas moleculares das xilanas precipitáveis no licor negro manifestam o potencial aumento da retenção dos polissacarídeos durante o cozimento *kraft* de *E. globulus*, desde que sejam encontradas formas de proceder à reprecipitação destas hemiceluloses na superfície das fibras. O aumento de rendimento por esta via pode constituir cerca de 1% (base madeira inicial a.s.) no caso do cozimento *kraft* convencional e do cozimento efectuado com repartição da carga AE, enquanto que para o cozimento aditivado esse ganho pode ascender a cerca de 2% (base madeira inicial a.s.).

As pastas cruas obtidas nos diferentes tipos de cozimento foram branqueadas. A repartição da carga AE dá origem a uma pasta com melhor branqueabilidade e maior estabilidade à brancura. Ao invés, a adição de AQ ao cozimento *kraft* prejudica o desenvolvimento de brancura da pasta crua. A pasta branca produzida no cozimento aditivado apresenta uma refinabilidade mais elevada que é atribuída a uma maior retenção de xilanas nesta pasta.

Uma vez que a adição de AQ resultou num aumento significativo de rendimento estudou-se a aplicação deste aditivo numa perspectiva ambiental de redução dos teores de enxofre do circuito produtivo. A avaliação do impacto da substituição de Na_2S por AQ no cozimento *kraft* de madeira de *E. globulus* permitiu concluir que a adição de 0,10% de AQ permite a redução do nível de sulfidez do licor de 30% para 10%, com um ganho de rendimento total de cerca de 1% (base madeira inicial a.s.). Embora a diminuição do IS do licor tenha benefícios ao nível da formação de TRS, o uso do aditivo conduz a uma diminuição da branqueabilidade das pastas obtidas.

key words

Eucalyptus globulus, kraft pulping, yield, anthraquinone, alkali splitting

abstract

The vast use of *E. globulus* for pulp and paper production derives from its peculiar characteristics which result in a great performance of this wood in cooking and bleaching process, as well as in pulps with excellent papermaking properties.

The raw material cost represents a significant part of the overall operation costs of an industrial unit for pulp production. In this context, the increasing wood cost promoted the development of pulping strategies in order to the use of vegetable resources in a more rationale way. Since polysaccharides losses occur mainly along the cooking process, have been proposed cooking solutions that maximize the yield process. The main objective of this work is to evaluate the *E. globulus* wood response to some kraft standard cook modifications aiming to increase polysaccharide fiber retention. Alongside, this work allowed to extend the knowledge related with the *E. globulus* polysaccharide degradation and dissolution mechanisms along the kraft pulping process.

The use of cooking additives (anthraquinone, surfactant, methanol, sodium metaborate and urea) was tested and anthraquinone application revealed to be an effective method for yield increase (2% on o.d. wood). The kraft cooking interruption at high kappa value with O₂ extended delignification constitutes another interesting strategy to *E. globulus* yield process increase, since O₂ delignification selectivity is higher than the kraft cooking residual phase one.

The effective alkali (EA) and Na₂S profiling effect on *E. globulus* cooking performance was evaluated. Firstly, EA charge was distributed by two charge addition points (beginning of impregnation phase and beginning of bulk phase). Despite the differences found at impregnation phase on the amount of dissolved wood and lignin removal, obtained by the different EA charges added to that phase, those differences were almost completely attenuated until the end of the kraft pulping process. Thus, for a constant EA charge of 12%, alkali distribution by two distinct addition points does not notoriously affect the process yield of this wood.

A more uniform distribution of EA charge along the cooking (four charge addition points) has a more pronounced effect on process yield and on resulting pulp quality. It was detected that the EA concentration during the maximum temperature period affects polysaccharide retention on wood matrix. Yield gain obtained with this EA profiling strategy was more significant for total EA higher than 12%. Nevertheless, the obtained results suggest that total EA charge added to the cook has a larger impact on yield process than the EA profiling strategy. *E. globulus* wood components, namely lignin and xylan, possess peculiar structures allowing the application of lower total EA charges, at least when compared to the ones applied to other hardwoods, for the delignification process. In spite of the fact that EA profiling of small EA charges does not lead to significant yield gain, it allows to obtain pulps with more preserved cellulosic chains.

Considering the Na₂S charge on the kraft cooking of *E. globulus*, it was demonstrated that the HS⁻ ions concentration at impregnation phase does not considerably affect cooking selectivity. This fact was attributed to the extremely high reactive nature of this wood lignin. On the other side, the initial concentration of HS⁻ ions at bulk phase is determining for process selectivity

Thus, AA profiling, resulting in lower HS⁻ ions concentration in the impregnation phase, does not impair the process selectivity, provided that HS⁻ ions concentration at bulk phase remains high.

Three different types of kraft cooking experiments (standard, with EA profiling and with AQ) were realized, allowing to study the polysaccharides behaviour along the processes and also to improve the knowledge on the AQ effect on pulping. Glucose loss is noteworthy along impregnation phase, attributed to glucans solubilisation, and along the initial period at maximum temperature, which is a consequence of the alkaline hydrolysis and secondary peeling reactions on cellulose chains. Major xylan losses occur at impregnation phase and rise of temperature period. For the high xylan stability at maximum temperature period contributes, not only, its peculiar structure, but also the small EA concentration along that period. Black liquor precipitated polysaccharides were quantified and chemically characterized. Along xylose (about 80% of the polysaccharide mass of the precipitate), glucose content of precipitate (about 10%) was also considerable and assigned to the solubilisation of amylopectin chains present on *E. globulus* wood. The high molecular weight of precipitated xylans represent a great potential for the improvement of polysaccharide retention in *E. globulus* kraft pulping, by selective reprecipitation on fiber surfaces.

Unbleached pulps obtained with the three different types of cookings were submitted to a conventional ECF sequence. EA profiling pulp presents higher bleachability and brightness stability. On the other side, AQ addition impairs pulp bleachability, but increases pulp beatability due to the high pulp xylan retention.

In view of the fact that AQ pulping resulted in a significant yield gain, it was studied the application of the additive in order to fill the environmental requirement concerning the sulfidity reduction and, consequently, TRS emissions. The addition of 0,1% of AQ to kraft pulping allows a sulfidity reduction from 30% to 10% with a yield gain of about 1%, together with a bleachability decrease of resulting pulps.

ÍNDICE

Enquadramento e Objectivos	1
1 Revisão bibliográfica	5
1.1 ESTRUTURA E QUÍMICA DA MADEIRA	5
1.1.1 Ultra-Estrutura da Madeira	8
1.1.2 Composição da Madeira	9
1.1.2.1 Celulose	10
1.1.2.2 Hemiceluloses	11
1.1.2.3 Lenhina	13
1.1.2.4 Complexos lenhina-polissacarídeos	16
1.1.2.5 Extractáveis	17
1.1.2.6 Cinzas	19
1.2 COZIMENTO <i>KRAFT</i>	20
1.2.1 Breve descrição do processo <i>kraft</i> industrial	20
1.2.2 Variáveis do processo de cozimento	25
1.2.2.1 Variáveis associadas à madeira	25
1.2.2.2 Variáveis do processo	26
1.2.3 Reacções dos principais componentes da madeira	30
1.2.3.1 Reacções da lenhina	30
1.2.3.2 Reacções e comportamento dos principais polissacarídeos	34
1.2.4 Fases do cozimento <i>kraft</i>	40
1.3 ESTRATÉGIAS DE AUMENTO DO RENDIMENTO DO PROCESSO <i>KRAFT</i>	44
1.3.1 Uso de Aditivos	45
1.3.1.1 Antraquinona	47
1.3.1.2 Polissulfuretos	51
1.3.1.3 Tensioactivos	54
1.3.1.4 Solventes orgânicos	55
1.3.2 Cozimentos modificados	57
1.3.2.1 Perfil da concentração alcalina efectiva	61
1.3.2.2 Perfil da concentração de iões HS^-	63
1.3.2.3 Perfil da concentração de lenhina dissolvida e sais de sódio	66
1.3.2.4 Perfil da temperatura de cozimento	66
1.3.3 Interrupção precoce do cozimento e posterior deslenhificação com O_2	67
1.3.3.1 Reacções do O_2 com a lenhina	69
1.3.3.2 Reacções do O_2 com os polissacarídeos	70
1.4 BRANQUEAMENTO	71
1.5 REFINAÇÃO E PROPRIEDADES PAPELEIRAS	72
2 Metodologia Experimental	77
2.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA SUMÁRIA DA MADEIRA	79
2.2 COZIMENTOS <i>KRAFT</i> CONVENCIONAIS	80
2.3 COZIMENTOS <i>KRAFT</i> COM ADITIVOS	81
2.4 DESLENHIFICAÇÃO COM O_2	82

2.5 COZIMENTOS <i>KRAFT</i> COM REPARTIÇÃO DA CARGA AE (2 PONTOS DE ADIÇÃO)	83
2.5.1 Fase de Impregnação	84
2.5.2 Cozimentos Completos	85
2.6 COZIMENTOS <i>KRAFT</i> COM REPARTIÇÃO DA CARGA DE Na ₂ S	87
2.7 COZIMENTOS <i>KRAFT</i> COM REPARTIÇÃO DA CARGA AE (4 PONTOS DE ADIÇÃO)	90
2.8 COZIMENTOS <i>KRAFT</i> REALIZADOS COM AA=14% E IS=30%	92
2.9 COZIMENTOS COM ADIÇÃO DE AQ E VÁRIOS NÍVEIS DE IS	95
3 Apresentação e Discussão dos Resultados	97
3.1 CARACTERIZAÇÃO SUMÁRIA DA MADEIRA DE <i>E. GLOBULUS</i>	97
3.2 COZIMENTOS <i>KRAFT</i> CONVENCIONAIS	101
3.2.1 Resultados dos cozimentos <i>kraft</i> convencionais	101
3.2.2 Composição química das pastas cruas	103
3.3 COZIMENTOS <i>KRAFT</i> COM ADITIVOS	108
3.4 INTERRUPÇÃO DO COZIMENTO <i>KRAFT</i> E DESLENHIFICAÇÃO COM O ₂	112
3.5 REPARTIÇÃO DA CARGA AE NO COZIMENTO <i>KRAFT</i> (2 PONTOS DE ADIÇÃO)	117
3.5.1 Efeito da carga AE na fase de impregnação	117
3.5.2 Efeito da distribuição de carga AE no cozimento	124
3.6 CARGA DE Na ₂ S NO COZIMENTO <i>KRAFT</i>	132
3.6.1 Efeito da concentração de Na ₂ S na fase de impregnação	134
3.6.2 Efeito da concentração de Na ₂ S na fase de deslenhificação	136
3.6.3 Efeito da repartição da carga de Na ₂ S	137
3.7 REPARTIÇÃO DA CARGA AE NO COZIMENTO <i>KRAFT</i> (4 PONTOS DE ADIÇÃO)	139
3.8 COMPARAÇÃO DOS DIFERENTES TIPOS DE COZIMENTO	149
3.8.1 Comportamento da lenhina	150
3.8.2 Comportamento dos principais polissacarídeos	151
3.8.2.1 Polissacarídeos precipitados do licor negro	157
3.8.3 Branqueamento das pastas	165
3.8.4 Aptidão papeleira das pastas brancas	167
3.9 COZIMENTOS <i>KRAFT</i> COM ADIÇÃO DE AQ E VÁRIOS NÍVEIS DE IS	172
3.9.1 Cozimentos com carga AA constante	172
3.9.2 Cozimentos com carga AE constante	176
3.9.2.1 Composição química das pastas	178
3.9.2.2 Combinações de IS e carga de AQ adicionada ao cozimento para IK constante	180
3.9.2.3 Branqueamento das pastas aditivadas	182
4 Conclusões	185
Referências Bibliográficas	191
Apêndice I - Cozimentos <i>Kraft</i>	213
Apêndice II - Branqueamento ECF	219

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura macroscópica de um tronco de uma planta lenhosa.....	5
Figura 2: Estrutura simplificada de uma célula de uma planta lenhosa.....	8
Figura 3: Distribuição dos principais componentes da madeira na parede da célula de uma folhosa	8
Figura 4: Estrutura molecular da celulose	10
Figura 5: Ligações das moléculas de glucose na cadeia da celulose	10
Figura 6: Estrutura proposta para a xilana de <i>E. globulus</i> (incluindo o fragmento da sequência terminal)....	12
Figura 7: Precursores da lenhina	13
Figura 8: Algumas das principais ligações entre as unidades derivadas do fenilpropano na lenhina	15
Figura 9: Complexos lenhina-polissacarídeos	17
Figura 10: Zonas do digestor contínuo	22
Figura 11: Esquema simplificado do processo <i>kraft</i> de produção de pasta branca.....	24
Figura 12: Efeito da carga AE no rendimento total do cozimento de madeira de bétula e na quantidade de xilanas na pasta.....	27
Figura 13: Efeito do IS na deslenhificação de <i>E. globulus</i> (T~160°C e tempo de patamar = 90 min)	29
Figura 14: Clivagem sulfidolítica da ligação β -O-4 da lenhina em estruturas com o grupo fenólico livre	31
Figura 15: Clivagem da ligação β -O-4 da lenhina por ataque do ião OH ⁻ em estruturas com o grupo fenólico livre	32
Figura 16: Clivagem da ligação β -O-4 em estruturas eterificadas.....	32
Figura 17: Reacções dos polissacarídeos durante o cozimento <i>kraft</i>	35
Figura 18: Reacção de hidrólise alcalina da ligação glicosídica.....	37
Figura 19: Formação do ácido hexenurónico no cozimento <i>kraft</i>	37
Figura 20: Influência do teor de ácidos urónicos na precipitação das xilanas dissolvidas na superfície das fibras.....	39
Figura 21: Fases do cozimento <i>kraft</i> . A quantidade de lenhina residual é definida como a quantidade de lenhina no ponto de transição entre a fase principal e a fase residual do cozimento <i>kraft</i>	40
Figura 22: Clivagem da ligação β -O-4 da lenhina pela AHQ em estruturas com o grupo fenólico livre	48
Figura 23: Acção catalítica da AQ durante o cozimento	48
Figura 24: Efeito da AQ e do IS na deslenhificação de uma folhosa durante o cozimento <i>kraft</i>	49
Figura 25: Efeito da adição de PS no rendimento total do cozimento de eucalipto.....	52

Figura 26: Efeito da adição de PS na viscosidade das pastas de eucalipto.....	52
Figura 27: Exemplos de estruturas químicas de álcoois etoxilados	55
Figura 28: Efeito da adição de etanol na selectividade do cozimento <i>kraft</i>	56
Figura 29: Rendimento total dos cozimentos <i>kraft</i> efectuados com faia.....	56
Figura 30: Perfis de concentração alcalina efectiva e de temperatura ao longo do reactor para os cozimentos <i>Lo-Solids</i> e convencional	59
Figura 31: Concentração AE ao longo dos cozimentos.....	61
Figura 32: Rendimentos totais dos cozimentos e teores de celulose e de xilanas nas pastas obtidas.....	62
Figura 33: Efeito da carga de Na ₂ S na selectividade, definida como a razão entre a viscosidade e o IK da pasta, do cozimento <i>kraft</i> de pinho.....	63
Figura 34: Efeito da carga de Na ₂ S na selectividade, definida como a razão entre o rendimento crivado e o IK da pasta, do cozimento <i>kraft</i> de pinho.....	63
Figura 35: Redução do grupo aldeído terminal dos polissacarídeos a tioalditol	65
Figura 36: Cozimento convencional vs. deslenhificação com O ₂ de uma madeira resinosa	67
Figura 37: Redução do oxigénio durante a deslenhificação	69
Figura 38: Reacções que podem ocorrer entre as espécies produzidas na redução do O ₂	69
Figura 39: Reacções de decomposição do HOOH catalisadas pelos metais de transição.	70
Figura 40: Revoluções PFI necessárias para atingir IT=70 kN.m/g em pastas brancas de <i>E. globulus</i>	74
Figura 41: Parâmetros avaliados nos cozimentos <i>kraft</i> convencionais.	81
Figura 42: Parâmetros avaliados nos cozimentos <i>kraft</i> aditivados.....	82
Figura 43: Parâmetros avaliados na fase de impregnação dos cozimentos efectuados com repartição da carga AA (2 pontos de adição de carga AA).	85
Figura 44: Esquema experimental dos cozimentos efectuados com repartição da carga AA	86
Figura 45: Esquema experimental dos cozimentos efectuados com repartição da carga AA	88
Figura 46: Perfil de temperatura dos cozimentos realizados com repartição da carga AE.....	91
Figura 47: Parâmetros avaliados nas diferentes etapas dos cozimentos <i>kraft</i> efectuados com repartição da carga AE (4 pontos de adição).	92
Figura 48: Parâmetros avaliados em cada cozimento interrompido.....	93
Figura 49: Parâmetros avaliados desde o cozimento até à obtenção da pasta branca refinada.....	95
Figura 50: Parâmetros avaliados nos cozimentos <i>kraft</i> efectuados com AQ e variação do IS.....	96
Figura 51: Curvas de deslenhificação dos cozimentos <i>kraft</i> convencionais realizados com duas cargas AA distintas.	101

Figura 52: Rendimento total vs. IK dos cozimentos <i>kraft</i> convencionais realizados com duas cargas AA distintas.....	101
Figura 53: Rendimento crivado vs. IK dos cozimentos <i>kraft</i> convencionais realizados com duas cargas AA distintas.....	101
Figura 54: Teor de incozidos vs. IK das pastas obtidas nos cozimentos <i>kraft</i> convencionais realizados com duas cargas AA distintas.	101
Figura 55: Viscosidade vs. IK das pastas obtidas nos cozimentos <i>kraft</i> convencionais realizados com duas cargas AA distintas.....	102
Figura 56: Teores de glucose na fase sólida dos cozimentos <i>kraft</i> convencionais realizados com AA=17% e IS=28%	104
Figura 57: Teores de xilose na fase sólida dos cozimentos <i>kraft</i> convencionais realizados com AA=17% e IS=28%	104
Figura 58: Rendimento em polissacarídeos dos cozimentos <i>kraft</i> convencionais realizados com dois níveis de carga alcalina.....	105
Figura 59: Teores de glucose na fase sólida obtida nos cozimentos <i>kraft</i> convencionais.	106
Figura 60: Teores de xilose na fase sólida obtida nos cozimentos <i>kraft</i> convencionais	106
Figura 61: Rendimento total vs. IK dos cozimentos <i>kraft</i> aditivados e convencionais.....	108
Figura 62: Viscosidade vs. IK das pastas obtidas nos cozimentos <i>kraft</i> aditivados e convencionais	109
Figura 63: Deslenhificação com O ₂ de pastas <i>kraft</i> convencionais.	113
Figura 64: Consumo de AE na fase de impregnação para várias cargas AE aplicadas nessa fase. Efeito da carga de Na ₂ S	118
Figura 65: Massa de madeira dissolvida na fase de impregnação para várias cargas AE aplicadas nessa fase. Efeito da carga de Na ₂ S.....	118
Figura 66: Remoção da lenhina durante a fase de impregnação para várias cargas AE aplicadas nessa fase.	119
Figura 67: Teor de glucose (A) e de xilose (B) na madeira parcialmente deslenhificada para várias cargas AE aplicadas na fase de impregnação.....	122
Figura 68: Perfis da concentração de Na ₂ S nos cozimentos efectuados com dois pontos de adição de carga (condições globais de alcalinidade e sulfuridade constantes).....	125
Figura 69: Perfis da concentração de AE dos cozimentos efectuados com dois pontos de adição de carga (condições globais de alcalinidade e sulfuridade constantes).....	126
Figura 70: Teor de incozidos vs. carga AE adicionada no início da fase de impregnação.	128
Figura 71: Polissacarídeos removidos nas duas fases dos cozimentos efectuados com dois pontos de adição de carga (condições globais de alcalinidade e sulfuridade constantes).	130
Figura 72: Perfis da concentração de AE nos cozimentos <i>kraft</i> efectuados com três pontos de adição de carga de químicos.	133

Figura 73: Perfis da $[\text{Na}_2\text{S}]$ nos cozimentos efectuados com uma concentração de Na_2S no início da fase de deslenhificação correspondente a Bulk_Med (8-9 g $\text{Na}_2\text{O}/\text{L}$).	134
Figura 74: Perfis da $[\text{Na}_2\text{S}]$ nos cozimentos efectuados com uma concentração de Na_2S no início da fase de deslenhificação correspondente a Bulk_Hi (14 g $\text{Na}_2\text{O}/\text{L}$).	134
Figura 75: Influência da $[\text{Na}_2\text{S}]$ no início da fase de impregnação na velocidade global de deslenhificação.	135
Figura 76: Perfis da $[\text{Na}_2\text{S}]$ dos cozimentos efectuados com uma concentração de Na_2S no início da fase de impregnação correspondente a Imp_Med (5,5 g $\text{Na}_2\text{O}/\text{L}$).	136
Figura 77: Perfis da $[\text{Na}_2\text{S}]$ dos cozimentos efectuados com uma concentração de Na_2S no início da fase de impregnação correspondente a Imp_Hi (12 g $\text{Na}_2\text{O}/\text{L}$).	136
Figura 78: Influência da $[\text{Na}_2\text{S}]$ no início da fase de deslenhificação na velocidade global de deslenhificação.	137
Figura 79: Efeito da repartição da carga de Na_2S na selectividade do cozimento (Carga de Na_2S total ~6,3%)	137
Figura 80: Efeito da repartição da carga de Na_2S na selectividade do cozimento (Carga de Na_2S total ~5,6%)	137
Figura 81: Efeito da repartição da carga de Na_2S no grau de deslenhificação das pastas obtidas	138
Figura 82: Efeito da repartição da carga de Na_2S no grau de deslenhificação das pastas obtidas	138
Figura 83: Perfis de concentração de AE nos cozimentos <i>kraft</i> com repartição da carga alcalina efectiva (4 pontos de adição) realizados com uma carga AE total = 14,5% (Hi_AE: AA=17% e IS=30%).	140
Figura 84: Perfis de concentração de AE nos cozimentos <i>kraft</i> com repartição da carga alcalina efectiva (4 pontos de adição) realizados com uma carga AE total = 11,9% (Lo_AE: AA=14% e IS=30%).	140
Figura 85: Rendimento total vs. IK dos cozimentos <i>kraft standard</i> e efectuados com repartição da carga AE por quatro pontos de adição.	144
Figura 86: Viscosidade vs. IK dos cozimentos <i>kraft standard</i> e efectuados com repartição da carga AE por quatro pontos de adição	144
Figura 87: Efeito da [AE] inicial na fase de impregnação no rendimento total do cozimento <i>kraft</i>	145
Figura 88: Efeito da [AE] no início do tempo de patamar à temperatura máxima no rendimento total do cozimento <i>kraft</i>	145
Figura 89: Efeito da [AE] inicial na fase de impregnação na viscosidade das pastas cruas.	146
Figura 90: Efeito da [AE] no início do tempo de patamar à temperatura máxima na viscosidade das pastas cruas.	146
Figura 91: Evolução da massa de madeira dissolvida ao longo dos cozimentos <i>kraft</i> efectuados com carga AE total igual a 14,5%.	147
Figura 92: Evolução da massa de madeira dissolvida ao longo dos cozimentos <i>kraft</i> efectuados com carga AE total igual a 11,9%.	147
Figura 93: Perfis da concentração AE dos cozimentos <i>kraft</i> efectuados com carga AE total igual a 11,9%.	149

Figura 94: Curvas de deslenhificação dos cozimentos realizados com carga AE total igual a 11,9%.	150
Figura 95: Rendimentos em polissacarídeos dos cozimentos realizados com AE=11,9%.	152
Figura 96: Teor de Glucose (A) e de xilose (B) na madeira parcialmente deslenhificada e pastas cruas obtidas nos cozimentos <i>kraft</i> realizados com AE=11,9%.	153
Figura 97: Cromatograma de permeação em gel das pastas cruas obtidas nos cozimentos <i>kraft</i> realizados com AE=11,9%.	157
Figura 98: Quantidade de polissacarídeos precipitados do licor negro (PPLN) em várias etapas dos cozimentos.	158
Figura 99: Composição em açúcares neutros dos polissacarídeos precipitados do licor negro.	158
Figura 100: Teor de xilose nos PPLN.	159
Figura 101: Relação entre a quantidade de xilanas precipitáveis no licor negro e a quantidade total de xilanas removidas da madeira.	159
Figura 102: Massa molecular média (kDa) dos PPLN	162
Figura 103: Curvas de refinação das pastas brancas obtidas nos cozimentos <i>kraft</i> realizados com AE=11,9%.	168
Figura 104: Índice de tracção das pastas brancas	169
Figura 105: Índice de rebentamento das pastas brancas.	169
Figura 106: Índice de rasgamento das pastas brancas.	170
Figura 107: Ligações internas das pastas brancas.	170
Figura 108: Índice de mão das pastas brancas.	170
Figura 109: Resistência ao ar <i>Gurley</i> (100 ml de ar) das pastas brancas.	170
Figura 110: Efeito da adição da AQ na velocidade de deslenhificação da série de cozimentos efectuados com carga AA constante (série I).	173
Figura 111: Rendimento total vs. IK das pastas obtidas na série de cozimentos efectuados com carga AA constante (série I).	174
Figura 112: Selectividades dos cozimentos efectuados com carga AA constante (série I).	174
Figura 113: Rendimentos totais dos cozimentos efectuados com carga AA constante (série I).	174
Figura 114: Rendimentos crivados dos cozimentos efectuados com carga AA constante (série I).	174
Figura 115: Viscosidades das pastas cruas obtidas nos cozimentos efectuados com carga AA constante (série I).	175
Figura 116: Efeito da adição da AQ na velocidade de deslenhificação da série de cozimentos efectuados com carga AE constante (série II).	176
Figura 117: Rendimento total vs. IK das pastas obtidas na série de cozimentos efectuados com carga AE constante (série II).	176

Figura 118: Selectividades dos cozimentos efectuados com carga AE constante (série II).	176
Figura 119: Rendimentos totais dos cozimentos efectuados com carga AE constante (série II).....	177
Figura 120: Rendimentos crivados dos cozimentos efectuados com carga AE constante (série II).....	177
Figura 121: Teor de incozidos dos cozimentos efectuados com carga AE constante (série II).....	177
Figura 122: Viscosidades das pastas cruas obtidas nos cozimentos efectuados com carga AE constante (série II).	177
Figura 123: Efeito da carga de AQ na retenção de xilose e glucose nas pastas obtidas com IS=10% (série II).	179
Figura 124: Efeito da carga de AQ na retenção de xilose e glucose nas pastas obtidas com IS=20% (série II).	179
Figura I.1: Teste ABC de um licor branco.....	214

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Distribuição das unidades G e S da lenhina nos elementos morfológicos da bétula.....	14
Tabela 2: Frequência das principais ligações entre unidades de fenilpropano da lenhina.	15
Tabela 3: Principais elementos inorgânicos presentes na madeira de eucalipto.....	20
Tabela 4: Parâmetros de caracterização química do licor branco.....	22
Tabela 5: Valores dos parâmetros da equação da velocidade de deslenhificação para cada fase do cozimento de <i>E. globulus</i>	42
Tabela 6: Energias de activação para a reacção de deslenhificação e reacções de degradação da celulose e hemiceluloses nas fases principal e residual do cozimento <i>kraft</i> de <i>E. globulus</i>	66
Tabela 7: Descrição sumária dos diferentes tipos de cozimento <i>kraft</i> efectuados neste trabalho.....	78
Tabela 8: Condições de operação dos cozimentos <i>kraft</i> convencionais.	81
Tabela 9: Cargas de aditivos usadas.	82
Tabela 10: Cargas de químicos (expressas como Na ₂ O) adicionadas na fase de impregnação.	84
Tabela 11: Cargas totais de químicos (expressas como Na ₂ O) adicionadas nos cozimentos <i>kraft</i> efectuados com repartição da carga AA (2 pontos de adição de carga AA).....	86
Tabela 12: Cargas totais de químicos (expressas como Na ₂ O) adicionadas nos cozimentos <i>kraft</i> efectuados com repartição da carga AA (3 pontos de adição de carga AA).....	89
Tabela 13: Propriedades papeleiras avaliadas e respectiva norma usada.	95
Tabela 14: Cargas de químicos usadas nos cozimentos efectuados com AA= 16,0% (série I).....	96
Tabela 15: Cargas de químicos usadas nos cozimentos efectuados com AE = 13,6% (série II).	96
Tabela 16: Composição química da madeira extraída de <i>E. globulus</i>	97
Tabela 17: Composição química da madeira de <i>E. globulus</i>	98
Tabela 18: Resultados dos cozimentos <i>kraft</i> convencionais efectuados para o mesmo valor de IK objectivo, usando dois níveis distintos de carga AA.	105
Tabela 19: Resultados dos cozimentos <i>kraft</i> com aditivos. Comparação com os resultados dos cozimentos <i>kraft</i> convencionais (cozimentos realizados com AA=17% e IS=28%).	108
Tabela 20: Pastas <i>kraft</i> obtidas com AA=17% e IS=30% sujeitas à deslenhificação com O ₂ (Pasta 1 e 2). .	112
Tabela 21: Resultados do primeiro estágio de deslenhificação com O ₂	113
Tabela 22: Selectividades dos processos de deslenhificação.....	113
Tabela 23: Comparação de várias estratégias de deslenhificação.....	115
Tabela 24: Resultados dos cozimentos efectuados com dois pontos de adição de carga de químicos (repartição da carga AE).....	127

Tabela 25: Resultados dos cozimentos efectuados com repartição da carga AA (3 pontos de adição de carga AA).	133
Tabela 26: Resultados dos cozimentos com repartição de carga AE (4 pontos de adição) e <i>kraft</i> std efectuados com duas cargas totais AE distintas (Hi_AE=14,5% e Lo_AE=11,9%).....	141
Tabela 27: Composição em lenhina e homopolissacarídeos (% m / m madeira inicial a.s.) das pastas crivadas obtidas com a carga Lo_AE.	143
Tabela 28: Resultados dos diferentes tipos de cozimento efectuados com igual carga AE total (Lo_AE=11,9%).....	149
Tabela 29: Composição em homopolissacarídeos (% m / m madeira inicial a.s.) das pastas com IK~14 obtidas nos cozimentos realizados com AE=11,9%.....	155
Tabela 30: Branqueamento ECF das pastas cruas (IK~14).....	165
Tabela 31: Nº rotações do refinador PFI para satisfazer os critérios de avaliação das propriedades papéis das pastas brancas.	169
Tabela 32: Resultados dos cozimentos cujas pastas foram submetidas à análise de açúcares (carga AE constante).	178
Tabela 33: Principais resultados dos cozimentos efectuados com diferentes combinações de carga de AQ e IS do licor para o mesmo valor de IK objectivo.	181
Tabela 34: Composição em homopolissacarídeos das pastas com IK~13 obtidas nos cozimentos efectuados com diferentes combinações de carga de AQ e IS do licor.	181
Tabela 35: Branqueamento ECF das pastas cruas aditivadas.....	182
Tabela II.1: Condições de operação do branqueamento ECF.....	219

ENQUADRAMENTO E OBJECTIVOS

A madeira de folhosas (fibra curta) constitui, actualmente, a matéria-prima mais utilizada na produção de papel para impressão e escrita. As espécies de eucalipto, nomeadamente, *Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urograndis* constituem as principais fontes de fibra curta na Península Ibérica e na América Latina [1]. A bétula, por sua vez, é a espécie folhosa mais utilizada no norte da Europa e na Rússia, enquanto que a faia constitui a fonte celulósica de fibra curta mais usada na Europa Central [2]. Durante as últimas décadas tem-se verificado um aumento significativo do uso da madeira de eucalipto para produção de pasta, estimando-se que a produção mundial de pasta com esta matéria-prima esteja próxima de 10 milhões de toneladas por ano e que a velocidade de crescimento anual seja cerca de 6%, um valor superior ao dobro da velocidade de crescimento do mercado de pasta em geral [2]. O crescente uso da madeira de eucalipto para produção de pasta deve-se a razões económicas relacionadas com o crescimento rápido deste tipo de madeira e com os elevados rendimentos dos processos de deslenhificação (cozimento e branqueamento) obtidos. Adicionalmente, as pastas obtidas apresentam propriedades papeleiras superiores às obtidas com outras espécies de folhosas [2].

Portugal foi pioneiro na utilização de madeira de *Eucalyptus globulus* para a produção de pastas *kraft*, mas o uso desta madeira foi rapidamente alargado a outros países, tais como Espanha e Chile. Mais recentemente, o *E. globulus* começou a ser plantado na região sul do Brasil onde também é usado como fonte de matéria-prima para a indústria de pasta [3]. O crescente interesse no uso desta madeira para a produção de pasta e papel deve-se, em grande parte, às características peculiares desta espécie que se traduzem numa *performance* notável ao nível dos processos de cozimento e de branqueamento. A este factor, acresce-se o facto da pasta celulósica do *Eucalyptus globulus* apresentar uma forte aptidão papeleira, dando origem a papéis com grande suavidade, elevado índice de mão, excelente rigidez, elevada estabilidade dimensional e fortes resistências em húmido, que tornam o uso da madeira de *Eucalyptus globulus* ideal para a produção de papel de impressão e escrita.

Actualmente, Portugal continua a ser o maior produtor mundial de pasta *kraft* branqueada obtida a partir desta madeira, sendo cerca de 40% desta pasta utilizada em fábricas integradas de pasta e papel nacionais [4]. Paralelamente a este facto, a floresta portuguesa constitui a principal fonte de matéria-prima para a produção nacional de pasta e papel [4]. Entende-se, assim, que tanto o sector florestal como a indústria de pasta e papel assumam um peso bastante significativo no produto interno bruto do país, contribuindo, inequivocamente, para o crescimento económico de Portugal.

O custo da matéria-prima representa uma parte significativa dos custos operacionais de uma unidade industrial de produção de pasta para papel. Neste sentido, o crescente aumento do custo da madeira, aliado às directivas actuais de desenvolvimento sustentado do sector florestal, impulsionaram o desenvolvimento de estratégias conducentes a um aproveitamento mais racional dos recursos naturais. Uma vez que é durante a etapa do cozimento que ocorrem as perdas mais significativas dos componentes polissacarídicos da madeira (celulose e hemiceluloses) tem-se assistido à procura de soluções que maximizem o rendimento deste processo. Durante um cozimento *kraft* típico é removida mais de 90% da quantidade total de lenhina, enquanto que a perda de material polissacarídico pode ascender até cerca de 30% da quantidade total de madeira utilizada. Deste modo, o rendimento final deste processo situa-se entre 40% a 55%, dependendo da extensão do cozimento e da espécie de madeira em causa [5]. Neste âmbito, as tecnologias de cozimento desenvolvidas objectivam o aumento da quantidade de polissacarídeos retidos na fibra para graus de deslenhificação iguais ou superiores aos já atingidos nos cozimentos *kraft* convencionais.

A falta de um estudo sistemático com as várias alterações ao cozimento *kraft* convencional da madeira de *Eucalyptus globulus*, bem como o comportamento peculiar desta espécie durante o próprio processo de cozimento, impulsionaram a realização deste trabalho. Pretendeu-se, com este trabalho, aprofundar o conhecimento dos mecanismos que levam à degradação e/ou dissolução dos polissacarídeos durante o processo de cozimento *kraft* desta madeira, bem como avaliar a resposta da mesma a algumas modificações ao cozimento *kraft* que são apontadas como vias para o aumento de retenção de polissacarídeos na fibra durante o processo.

O presente trabalho é composto por 4 capítulos. No capítulo 1 apresenta-se uma breve revisão bibliográfica acerca da estrutura e composição da madeira, com enfoque especial na madeira de folhosas, sendo fornecida, sempre que possível, informação concreta acerca da madeira de *E. globulus*. Neste capítulo são, ainda, abordados vários aspectos do processo de cozimento *kraft*, com incidência nas variáveis de operação do mesmo e nas reacções dos principais

componentes da madeira ao longo do processo de deslenhificação. Estes dois aspectos do cozimento são de primordial importância para a compreensão das várias soluções propostas para o aumento do rendimento do processo. Neste contexto, são abordados o uso de aditivos ao cozimento *kraft*, a interrupção precoce do cozimento *kraft* e posterior deslenhificação da matriz fibrosa com O_2 e os conceitos associados ao cozimento modificado. Para concluir o capítulo faz-se uma breve síntese dos processos de branqueamento e refinação da pasta e são introduzidas as principais propriedades papeleiras da pasta branca. No capítulo 2 do trabalho são elencados os materiais e principais métodos experimentais usados para a obtenção dos resultados apresentados no capítulo 3. No capítulo 3 é apresentada a caracterização química da madeira de *E. globulus* e avaliada a *performance* desta madeira nos cozimentos *kraft* convencionais efectuados com duas cargas alcalinas activas, AA, distintas (14% e 17%). Duas das pastas com IK elevado obtidas no cozimento efectuado com a maior carga AA foram sujeitas a uma deslenhificação adicional num ou dois estágios com O_2 e os ganhos de rendimento associados a esta estratégia são discutidos. Neste capítulo é, ainda, avaliado o efeito de vários aditivos (antraquinona, tensioactivo, metanol, metaborato de sódio e ureia) no cozimento *kraft*. Adicionalmente são abordados e discutidos alguns conceitos associados aos cozimentos modificados, nomeadamente a distribuição da carga alcalina efectiva, AE, e da carga de Na_2S ao longo do cozimento. A adição de antraquinona e a repartição da carga alcalina efectiva ao longo do cozimento apresentaram resultados promissores ao nível do aumento de rendimento do processo e da qualidade da pasta obtida e, como tal, é efectuada uma análise detalhada a estas duas estratégias de cozimento. Os cozimentos são avaliados em várias etapas do processo de deslenhificação, tanto ao nível da remoção de lenhina, como ao nível dos polissacarídeos retidos na matriz fibrosa e dissolvidos no licor negro. As pastas cruas, com IK similar, obtidas através dos vários tipos de cozimento foram sujeitas a um processo de branqueamento ECF e refinadas, usando vários níveis de energia de refinação. A branqueabilidade ECF e a aptidão papeleira, baseada nalgumas propriedades de resistência e estruturais, destas pastas são avaliadas. A finalizar o capítulo 3 são apresentados os principais resultados associados à diminuição da carga de Na_2S , compensada com adição de antraquinona, ao cozimento *kraft*. Por fim, é avaliada a branqueabilidade ECF das pastas com grau de deslenhificação idêntico obtidas com diferentes combinação de cargas de Na_2S e antraquinona.

No Capítulo 4 são apresentadas as conclusões mais relevantes deduzidas, quer através do trabalho realizado, quer através da informação disponível na literatura. Adicionalmente, são apresentadas sugestões para trabalho futuro que poderiam acrescentar valor às conclusões obtidas na realização do presente trabalho.

Parte do trabalho realizado foi compilado na forma de artigos que foram publicados em revistas internacionais com arbitragem científica.

- Santiago, A. e Pascoal Neto, C. Assessment of potential approaches to improve *Eucalyptus globulus* kraft pulping yield. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **82**(5): 424-430 (2007).
- Santiago, A., Pascoal Neto, C. e Vilela, C. Impact of effective alkali and sulfide profiling on *Eucalyptus globulus* kraft pulping. Selectivity of the impregnation phase and its effect on final pulping results. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **83**(3): 242-251 (2008).
- Santiago, A. e Pascoal Neto, C. Impact of kraft process modifications on *Eucalyptus globulus* pulping performance and polysaccharides retention. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**(19): 7433-7440 (2008).
- Santiago, A. e Pascoal Neto, C. *Eucalyptus globulus* kraft process modifications: Effect on pulping and bleaching performance and papermaking properties of bleached pulps. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **83**(9): 1298-1305 (2008).
- Santiago, A. e Pascoal Neto, C. Anthraquinone addition to *Eucalyptus globulus* kraft pulping towards the reduction of operating sulfidity levels. *Appita J.*, **61**(4): 316-322 (2008).

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 ESTRUTURA E QUÍMICA DA MADEIRA

As fibras com maior importância económica no fabrico de pastas celulósicas são as provenientes de plantas lenhosas que se dividem em angiospérmicas (plantas com semente protegida) e gimnospérmicas (plantas com semente desprotegida). As plantas angiospérmicas são também designadas por folhosas ou *hardwoods*, sendo a designação anglo-saxónica atribuída ao facto destas árvores serem, de uma maneira geral, mais densas e mais dificilmente penetráveis que as madeiras das gimnospérmicas. As plantas gimnospérmicas são também designadas por resinosas ou *softwoods*.

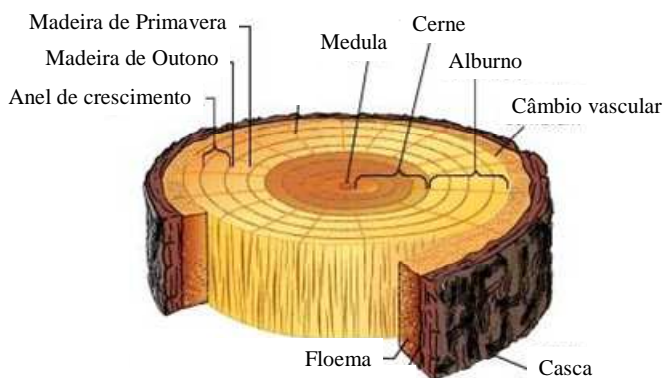


Figura 1: Estrutura macroscópica de um tronco de uma planta lenhosa.

Num corte transversal do tronco de uma planta lenhosa podem distinguir-se três partes: a medula, o lenho ou xilema e a casca (*vide* Figura 1). Entre o xilema e a parte mais interna da casca (floema) existe uma camada de células vivas, designada por câmbio vascular, onde ocorre a divisão celular que origina o crescimento radial e longitudinal da árvore. A medula é a parte central e mais escura do tronco e corresponde ao tecido formado no primeiro ano de crescimento da árvore. A casca, por sua vez, exerce uma função protectora da árvore. O xilema é constituído por duas partes: o cerne, que é a parte mais interior e mais escura, e o alburno, que é a parte mais exterior e mais clara onde existe actividade fisiológica. No caso dos eucaliptos a perda da actividade fisiológica da

árvore, com consequente formação do cerne, ocorre precocemente no final do quarto ou quinto ano de crescimento. Em contraste, a formação do cerne no pinho apenas ocorre a partir do décimo quinto ano de crescimento [6]. O lenho constitui a parte principal do tronco da árvore, sendo a fonte de matéria-prima para a indústria papelreira. Este tecido é maioritariamente constituído por células dispostas longitudinalmente com funções de suporte, transporte e armazenamento de nutrientes que comunicam entre si através de orifícios designados por pontuações [7].

A madeira das resinosas é essencialmente constituída por dois tipos de elementos celulares: os traqueídeos e as células do parênquima. Os traqueídeos, geralmente designados por fibras, são as células mais abundantes (90% a 95%) e acumulam funções de suporte e de transporte. O transporte dos líquidos e nutrientes entre traqueídeos adjacentes é feito através de pontuações aureoladas [8]. As células do parênquima são responsáveis pelo armazenamento de nutrientes, encontrando-se agrupadas em feixes dispostos axialmente ou radialmente, constituindo os raios lenhosos da madeira. A estrutura das resinosas também inclui canais resiníferos que são espaços intercelulares rodeados por células epiteliais do parênquima que segregam óleo-resinas para o seu interior [8].

A estrutura da madeira das folhosas é bastante mais variada e complexa que a das resinosas, sendo constituída por vários tipos de células especializadas em diferentes funções. As fibras, principalmente do tipo libriforme, possuem funções de suporte e comunicam entre si através de pontuações simples [8]. Estas células são as mais abundantes nas folhosas, apresentando, em média, um comprimento inferior ao dos traqueídeos das resinosas (~1 mm de comprimento, em comparação com 3 a 5 mm dos traqueídeos) [8], justificando a designação das folhosas por madeira de fibra curta e das resinosas por madeira de fibra longa. A proporção de fibras nas madeiras de folhosas é variável entre espécies, mas na maioria dos casos corresponde a mais que 50% do volume total do lenho [8].

Os elementos de vaso são células largas (diâmetros variáveis entre 0,005 e 0,5 mm) e curtas (comprimentos entre 0,2 e 1,3 mm) [8]. Estas células possuem funções de transporte e dispõem-se topo a topo, formando os vasos que são tubos longos que podem ter vários metros de comprimento. Na madeira do cerne, os vasos podem conter tiloses que resultam do crescimento dos raios lenhosos ou das células de parênquima axial para o interior do lúmen, a partir das pontuações que fazem a comunicação entre os dois tipos de elementos celulares [6,7]. O bloqueamento dos vasos pelas tiloses torna a madeira do cerne menos permeável que a madeira do alburno [6].

As células de transporte, tanto nas folhosas como nas resinosas, têm um papel vital nos processos de transporte dos reagentes químicos e, por isso, a sua abundância relativa pode constituir um factor determinante para a *performance* da madeira durante os processos de cozimento e de branqueamento. No caso da madeira de folhosas, a área da madeira ocupada pelos

vasos é função do diâmetro médio destes elementos e da sua frequência na madeira, verificando-se que para a madeira de *E. globulus* a proporção de vasos no volume da madeira se situa em aproximadamente 13%, enquanto que para a bétula esse valor é da ordem dos 20% [9]. Apesar da existência de vasos na madeira de folhosas facilitar a impregnação das aparas durante o processo de cozimento, estes elementos morfológicos podem provocar problemas ao nível da qualidade de papéis de impressão e escrita. De facto, os elementos de vaso podem desprender-se facilmente da folha, diminuindo a qualidade do papel através de um fenómeno conhecido como *vessel picking* [10].

As células do parênquima são células de armazenamento que, consoante a sua orientação na árvore, podem ser classificadas como parênquima axial ou parênquima radial (raios lenhosos). Na maioria dos casos, as células do parênquima são mais abundantes nas folhosas, correspondendo a cerca de 5% a 30% do volume total do lenho, do que nas resinosas, onde correspondem a cerca de 5% a 10% do volume total deste [8].

A madeira é caracterizada pela presença de camada mais ou menos concêntricas no lenho designadas por anéis de crescimento que traduzem a actividade do câmbio vascular que, por sua vez, varia com as condições climáticas sazonais. Um anel de crescimento é composto por dois conjuntos de células: células de madeira de Primavera e células de madeira de Outono (*vide* Figura 1). No caso da madeira de folhosas, a distribuição e tamanho dos vasos no anel de crescimento permite caracterizá-la em termos de porosidade. No caso das folhosas com porosidade em anel, os vasos da madeira de Primavera apresentam um diâmetro superior aos existentes na madeira de Outono. Por outro lado, as folhosas com porosidade difusa têm vasos com diâmetro quase uniforme em todo o anel de crescimento. Para além das diferenças que podem existir ao nível do tamanho dos vasos, as madeiras de Primavera e Outono também apresentam diferenças ao nível dos traqueídeos e fibras. De uma maneira geral, estes elementos morfológicos na madeira de Primavera apresentam paredes mais finas e com maior diâmetro, ou seja, apresentam lúmens mais largos que os encontrados na madeira de Outono. Outra diferença reside na quantidade e tamanho das pontuações que, nas células da madeira de Outono, são menos abundantes e mais pequenas [8].

A massa específica da madeira é fortemente dependente da sua estrutura, apresentando como vantagem o facto de ser um parâmetro de fácil quantificação, contrariamente à análise dos elementos dissociados da madeira. De uma forma geral, verifica-se que a massa volúmica da madeira depende da biometria da fibra, correlacionando-se positivamente com o comprimento e espessura da fibra e negativamente com o diâmetro do lúmen. A massa específica da madeira constitui um parâmetro com importância vital para as unidades industriais, pois possui um impacto forte ao nível do consumo da matéria-prima. As madeiras mais densas são preferidas para o

cozimento, na medida em que originam consumos volumétricos específicos (m^3/tAD) mais baixos e, conseqüentemente, maiores capacidades de produção [11]. Todavia, verifica-se que, em geral, as madeiras mais densas requerem condições de cozimento mais drásticas, em termos de carga alcalina aplicada ou temperatura, que resultam em menores rendimentos do processo de deslenhificação e na obtenção de pastas com viscosidades mais baixas [11,12]. Adicionalmente, as fibras das madeiras mais densas são menos colapsáveis, dando origem a papéis mais porosos e com menor resistência à tracção, para a mesma energia de refinação [13]. Por este motivo, para cada espécie de madeira existe um intervalo de valores para a massa volúmica da madeira que assume um compromisso óptimo entre o consumo da matéria-prima e propriedades papeleiras do produto final. Segundo Valente *et al.* [13] para o caso da madeira de *E. globulus* essa gama de valores situa-se entre 530 e 580 kg/m^3 .

1.1.1 Ultra-Estrutura da Madeira

As células da madeira são constituídas por uma parte central oca, designada por lúmen, e pelas paredes que apresentam várias camadas e que diferem umas das outras na estrutura e composição química. Na Figura 2 apresenta-se a estrutura simplificada de uma célula de uma planta lenhosa. A lamela média (identificada por ML na Figura 2), com uma espessura de cerca de 0,2 a 1,0 μm , é altamente lenhificada e rica em pectinas, sendo a sua principal função ligar as células entre si [7].

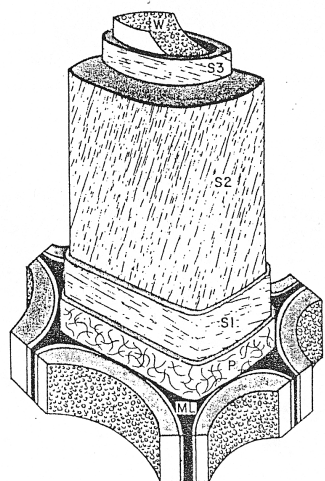


Figura 2: Estrutura simplificada de uma célula de uma planta lenhosa [7].

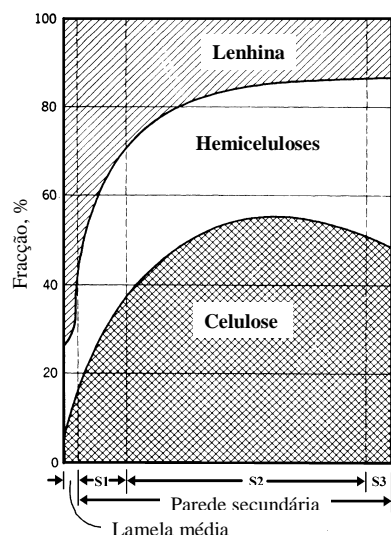


Figura 3: Distribuição dos principais componentes da madeira na parede da célula de uma folhosa [16].

A lamela média não faz parte da parede da célula que é constituída por duas camadas: camada primária (identificada por P na Figura 2) e camada secundária. A parede primária é bastante fina (espessura de 0,1 a 0,2 μm) e é constituída principalmente por lenhina e, em menor quantidade, por celulose, hemiceluloses e algum material péctico (essencialmente derivados do ácido poligalacturónico) [7,14]. A parede secundária constitui a maior parte da parede da célula, distinguindo-se nesta camada três zonas que são caracterizadas por diferentes alinhamentos das microfibrilas de celulose em relação ao eixo da célula (identificada por S1, S2 e S3 na Figura 2). Na camada intermédia da parede secundária (S2) as microfibrilas estão orientadas quase paralelamente ao eixo da fibra e o ângulo fibrilar está compreendido entre 5° e 20°. A espessura e ângulo das microfibrilas na S2 têm uma influência decisiva nas propriedades papeleiras da fibra, podendo também influenciar a refinabilidade das pastas [15].

A distribuição dos principais componentes da madeira ao longo da parede da célula de uma folhosa é apresentada na Figura 3. A lenhina constitui cerca de 70% a 80% da lamela média e cerca de 20% da parede secundária. No entanto, como a espessura da parede secundária é superior à da lamela média resulta que cerca de 70% a 80% da quantidade total de lenhina se encontra situada na parede secundária das fibras [16]. A camada S2 da parede secundária é a mais rica em celulose.

1.1.2 Composição da Madeira

A madeira é essencialmente constituída por celulose, hemiceluloses, lenhina, extractáveis e material inorgânico. Os três primeiros constituintes são os mais abundantes e correspondem, na maioria dos casos, a cerca de 95% a 98% da massa absolutamente seca (a.s.) da madeira. A celulose é o constituinte maioritário da madeira tanto de resinosas como de folhosas, representando cerca de 40% a 50% da massa total de madeira a.s. [7]. O teor de hemiceluloses é, geralmente, superior nas folhosas, enquanto que a quantidade de lenhina é, na maioria dos casos, superior nas resinosas. O teor de lenhina das folhosas está, normalmente, compreendido entre 18% a 25%, enquanto que nas resinosas a quantidade de lenhina pode variar entre 25% e 35%.

A composição química da madeira constitui, provavelmente, a variável com maior influência no rendimento do processo de cozimento [5]. De uma maneira geral, verifica-se que quanto maior é a quantidade de polissacarídeos e menores são as quantidades de lenhina e extractáveis da madeira, maior será o rendimento do processo de deslenhificação dessa madeira [5]. O facto dos rendimentos obtidos nos cozimentos de folhosas serem, na maioria dos casos, maiores que os obtidos com as resinosas pode ser, em parte, atribuído às notórias diferenças nas composições químicas desses dois tipos de madeira.

1.1.2.1 Celulose

A quantidade de celulose na madeira depende bastante da espécie em causa, mas geralmente corresponde a cerca de 40% a 50% da massa de madeira a.s. [5]. A celulose é um homopolímero de cadeia linear constituído por unidades de glucose que se ligam entre si através de ligações glicosídicas β -(1 \rightarrow 4). Da sucessiva rotação de 180° de cada unidade de glucose necessária para a estrutura linear cadeia resulta a unidade repetida ao longo da cadeia: um dissacarídeo designado por celobiose, com comprimento de 1,03 nm (*vide* Figura 4) [7,17]. As unidades terminais de glucose da cadeia de celulose apresentam reactividades químicas distintas. Uma destas unidades, designada por unidade terminal redutora, possui uma estrutura hemiacetal cíclica em equilíbrio com a forma aldeídica aberta (não cíclica) que reage facilmente com os iões OH⁻ presentes no licor de cozimento. A outra unidade terminal, designada por unidade terminal não redutora, possui o carbono anomérico envolvido na ligação glicosídica e, como tal, é bastante estável ao ataque alcalino [17].

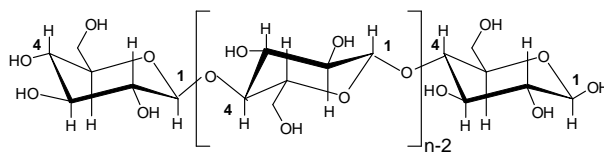


Figura 4: Estrutura molecular da celulose [17].

O número de monómeros de glucose, n , na cadeia define o grau de polimerização da celulose. Na madeira, as cadeias de celulose são constituídas por 5 000 a 10 000 monómeros. Uma vez que a massa molecular de uma unidade de anidrogucose é igual a 162 tem-se que a massa molecular relativa da celulose na madeira nativa se situa entre 800 000 e 1 600 000 [7,17].

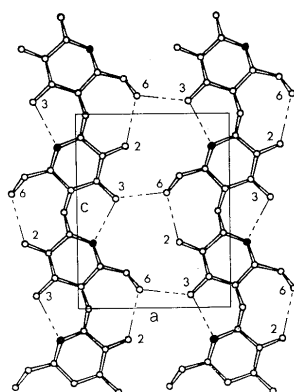


Figura 5: Ligações das moléculas de glucose na cadeia da celulose [17].

Em cada molécula de celulose existem duas ligações de hidrogénio intra-moleculares; a existente entre os grupos 6-OH e 2-OH da unidade adjacente e a ligação entre o grupo 3-OH e o oxigénio do anel da unidade adjacente. As ligações de hidrogénio entre cadeias são estabelecidas entre o grupo 3-OH de uma cadeia e o grupo 6-OH da cadeia paralela (*vide* Figura 5). O conjunto de ligações representado na Figura 5 dá origem às fibrilas elementares, que possuem regiões altamente ordenadas (zonas cristalinas designadas por cristalitos) alternadas com regiões menos ordenadas (zonas amorfas). As fibrilas elementares, por sua vez, associam-se em microfibrilas que se encontram embebidas numa matriz de hemiceluloses e outros polissacarídeos, sendo o conjunto envolvido por lenhina como material aglutinante.

A estrutura cristalina da celulose é responsável pela sua elevada resistência à tracção e torna-a insolúvel na maioria dos solventes. A reactividade da celulose é afectada pela sua estrutura supramolecular, sendo as regiões amorfas mais facilmente acessíveis aos reagentes de cozimento e de branqueamento do que os domínios de elevada cristalinidade das fibras. O grau de cristalinidade da celulose de madeiras folhosas pode variar entre 63% e 68%, aumentando para 71% a 74% depois do cozimento *kraft* [18]. Este aumento pode ser atribuído à dissolução e/ou degradação de alguma celulose amorfa, que se encontra principalmente à superfície das fibrilas [19], e ao aumento de organização da celulose para-cristalina durante o processo de co-cristalização parcial dos cristalitos [20].

1.1.2.2 Hemiceluloses

As hemiceluloses da madeira são, essencialmente, heteropolissacarídeos constituídos por diferentes tipos de monossacarídeos. Tal como acontece com as cadeias de celulose, também as cadeias de hemiceluloses possuem duas unidades terminais com reactividades químicas diferentes. As madeiras de folhosas e de resinosas apresentam quantidades totais de hemiceluloses muito distintas, salientando-se que a composição e estrutura das mesmas difere significativamente.

A principal hemicelulose das madeiras resinosas é a *O*-acetil-galactoglucomanana, vulgarmente designada por glucomanana, que corresponde a cerca de 20% a 25% da massa de madeira a.s. [17]. A cadeia principal é constituída por unidades de glucose e manose, na proporção média de 1:3, unidas por ligações glicosídicas β -(1 \rightarrow 4). À cadeia principal estão ligadas unidades de galactose através de ligações α -(1 \rightarrow 6) e grupos acetilo nas posições C-2 e C-3 das hexoses da cadeia principal (em média de um grupo acetilo por 3 a 4 unidades de hexoses). A segunda hemicelulose mais abundante das resinosas, constituindo cerca de 5% a 10% da massa de madeira a.s., é a arabino-4-*O*-metilglucuronoxilana, comumente designada por xilana [7]. A cadeia principal desta hemicelulose é constituída por unidades de xilose que podem estar parcialmente substituídas

em C-2 por ácido 4-*O*-metil- α -D-glucurónico, MeGlucA (em média 2 a 3 resíduos de MeGlucA por cada 10 unidades de xilose). A estrutura possui, ainda, algumas unidades de arabinose na posição C-3 (em média 1,3 resíduos por cada 10 unidades de xilose). O grau de polimerização das xilanas das resinosas pode variar entre 70 a 130 [17].

Nas madeiras folhosas, a hemicelulose mais abundante é a *O*-acetil-4-*O*-metilglucuronoxilana, também designada por glucuronoxilana ou, mais simplesmente, por xilana. A quantidade desta hemicelulose depende da espécie da folhosa, podendo constituir entre 15% a 30% da massa de madeira a.s. [7]. A cadeia deste polissacarídeo é constituída por unidades de xilose à qual se encontram ligados, na posição C-2, resíduos de ácido 4-*O*-metil- α -D-glucurónico na proporção de 1:10 [7,17]. O grau de polimerização, GP, médio da xilana da madeira de *E. globulus* situa-se em cerca de 230, que é um valor superior ao encontrado noutras espécies de folhosas, tais como a bétula (GP próximo de 180) e a acácia (GP próximo de 210) [18]. As xilanas das folhosas contêm nas suas extremidades redutoras ramnose e ácido galacturónico na sequência que é apresentada na Figura 6 [17]. Esta hemicelulose apresenta, ainda, substituições laterais dos grupos OH em C-2 ou C-3 por grupos acetilo que se encontram distribuídos aleatoriamente. No caso do *E. globulus*, estima-se que o grau de substituição de unidades de xilose com grupos acetilo é 0,61. Cerca de 35% dos grupos acetilo da xilana da madeira de *E. globulus* estão ligados apenas em *O*-2, 55% ligados apenas em *O*-3 e 10% ligados em *O*-2 e *O*-3 da mesma unidade de xilose [21].

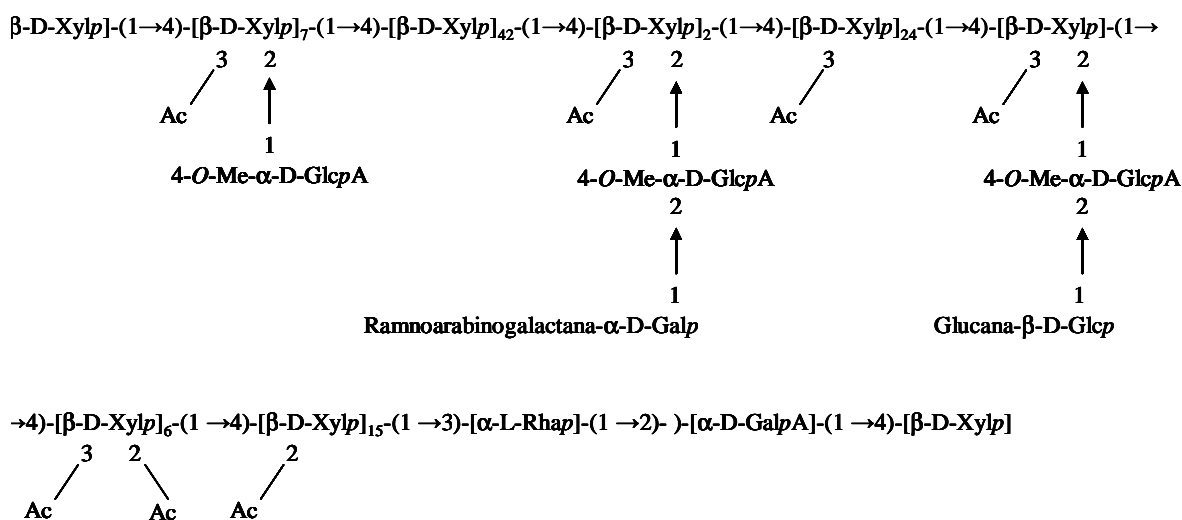


Figura 6: Estrutura proposta para a xilana de *E. globulus* (incluindo o fragmento da sequência terminal) [21].

A glucuronoxilana das espécies de eucalipto apresenta uma estrutura peculiar, pois uma parte dos resíduos de ácido 4-*O*-metil- α -D-glucurónico estão substituídos na posição *O*-2 por

unidades de galactose e glucose, que poderão constituir pontes de ligação entre a xilana e outros polissacarídeos nas paredes celulares [18]. Esta especificidade estrutural, identificada pela primeira vez na xilana de *E. globulus* (*vide* Figura 6) [21,22], contribui indubitavelmente para a elevada estabilidade desta hemicelulose durante o cozimento *kraft* das madeiras de eucalipto [18].

A madeira também pode conter amido na sua constituição que, pelo facto de ser uma reserva polissacarídica, está localizado nas células do parênquima [17]. O amido é uma α -(1 \rightarrow 4)-glucana constituída por cadeias lineares de amilose e cadeias ramificadas de amilopectina [17]. Recentemente, foi demonstrado que as α -glucanas constituem a segunda poliose mais abundante da madeira de *E. globulus*, correspondendo a cerca de 4,5% da massa de madeira a.s. [23].

A madeira das folhosas também possui β -D-glucomananas na sua constituição, correspondendo a cerca de 2% a 5% da massa total de madeira a.s. [17]. Estas hemiceluloses possuem, na maioria das folhosas, uma razão manose:glucose de cerca de 1,5-2:1. As glucomananas das folhosas são pouco ramificadas e apresentam graus de polimerização entre 60 a 70 [17].

1.1.2.3 Lenhina

A lenhina é o material aglomerante das fibras na madeira. A estrutura macromolecular da lenhina é reticulada, amorfa e constituída por unidades derivadas do fenilpropano que se encontram ligadas entre si por ligações carbono-carbono e ligações carbono-oxigénio-carbono.

Os precursores biossintéticos da lenhina são ácidos cinamílicos que diferem entre si pelo número de grupos metoxilo (-OCH₃) substituintes: ácido *p*-cumarílico (1 da Figura 7), ácido coniferílico (2 da Figura 7) e ácido sinapílico (3 da Figura 7).

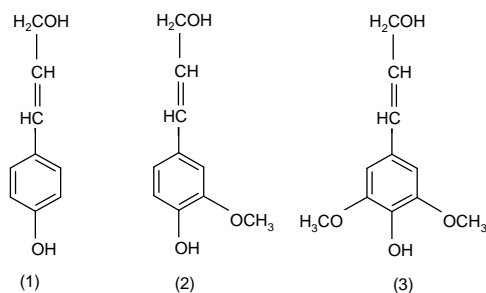


Figura 7: Precursores da lenhina [7].

A estrutura química da lenhina é irregular, no sentido em que os elementos estruturais não estão ligados entre si de forma sistemática, como acontece no caso da celulose e das hemiceluloses. A polimerização da lenhina é feita de modo aleatório, essencialmente, por reacções de acoplamento

radicalar dos precursores apresentados na Figura 7, sendo as unidades aromáticas que a constituem designadas por unidades do tipo siringilo (S), guaiacilo (G) e *p*-hidroxifenilo (H) consoante possuam dois, um ou nenhum grupos metoxilo, respectivamente. A abundância relativa de unidades S, G e H varia com o tipo de madeira, influenciando a reactividade da lenhina nos processos de cozimento e de branqueamento [7,17]. As unidades do tipo siringilo, devido à presença de dois grupos metoxilo no anel aromático, são, genericamente, mais reactivas do que as estruturas do tipo guaiacilo com apenas um grupo metoxilo.

No caso da lenhina das resinosas, o ácido coniferílico é o precursor mais abundante, dando origem a uma lenhina do tipo G. Por sua vez, a lenhina das folhosas resulta essencialmente da combinação dos ácidos coniferílico e sinapílico, dando origem a uma lenhina do tipo G/S. O ácido *p*-cumarílico está presente no processo de polimerização da lenhina das resinosas e das folhosas, mas em quantidades reduzidas no caso das folhosas.

A natureza mais reactiva da lenhina das folhosas, atribuída à abundância de unidades do tipo siringilo na macromolécula, é um dos factores que mais contribui para a maior facilidade de deslenhificação deste tipo de madeiras [24]. Vários autores defendem que a velocidade de deslenhificação das folhosas, incluindo algumas espécies de eucalipto, é proporcional à razão S/G da lenhina das mesmas [18,25-28]. Na maioria dos casos verifica-se, ainda, que o cozimento de madeiras cuja lenhina possui uma razão S/G elevada resulta num rendimento do processo elevado, pois a madeira em causa permite a escolha de condições de cozimento suaves (menor carga alcalina e/ou menor tempo de cozimento e/ou temperatura máxima mais baixa) que se traduzem numa maior retenção dos polissacarídeos na fibra [26,27].

Tabela 1: Distribuição das unidades G e S da lenhina nos elementos morfológicos da bétula [30].

	S/G
S2 da parede secundária das fibras	88:12
S2 da parede secundária dos vasos	12:88
Parede secundária das células do parênquima	51:49

A razão S/G varia significativamente nos elementos morfológicos das madeiras folhosas [29]. Na Tabela 1 é apresentada a distribuição das unidades S e G da lenhina na parede secundária das principais células da madeira de bétula. A camada S2 da parede secundária das fibras é altamente rica em unidade siringilo da lenhina, enquanto que a lenhina da camada S2 dos vasos é, essencialmente, do tipo guaiacilo [30,31]. Por outro lado, a camada S2 das células do parênquima tem uma distribuição uniforme de unidades S e G da lenhina, embora outros estudos indiquem uma predominância de unidades S da lenhina na parede secundária destas células [29]. Na lamela média

que faz a ligação entre os diversos elementos morfológicos a razão S/G apresenta valores baixos, inferiores a 20:80 [30].

A frequência e o tipo de ligações inter-monoméricas, resultantes do processo de biossíntese da lenhina, diferem entre as madeiras de resinosas e de folhosas. Algumas das ligações mais abundantes encontradas na macromolécula são apresentadas na Figura 8. A frequência dessas ligações nas lenhinas de resinosas e de folhosas, apresentando-se o caso específico da lenhina do *E. globulus*, está indicada na Tabela 2.

Tabela 2: Frequência das principais ligações entre unidades de fenilpropano da lenhina [7].

Tipo de ligação	Estrutura do dímero	% das ligações totais na lenhina		
		Resinosa	Folhosa	
			média	<i>E. globulus</i> [32]
β -O-4	éter alquil-arílico	50	60	56-59
α -O-4	éter alquil-arílico	6-8	7	23
α -O-4 + β -5	fenilcumarano	9-12	6	3
β -1	1,2-diarilpropano	7	7	---
5-5'	bifenilo	10-11	5	2-3
4-O-5'	éter diarílico	4	7	7-8
β - β	Resinol ^(a)	2	3	13

(a) Quando a ligação β - β envolve mais duas ligações: α -O- γ e γ -O- α (vide Figura 8).

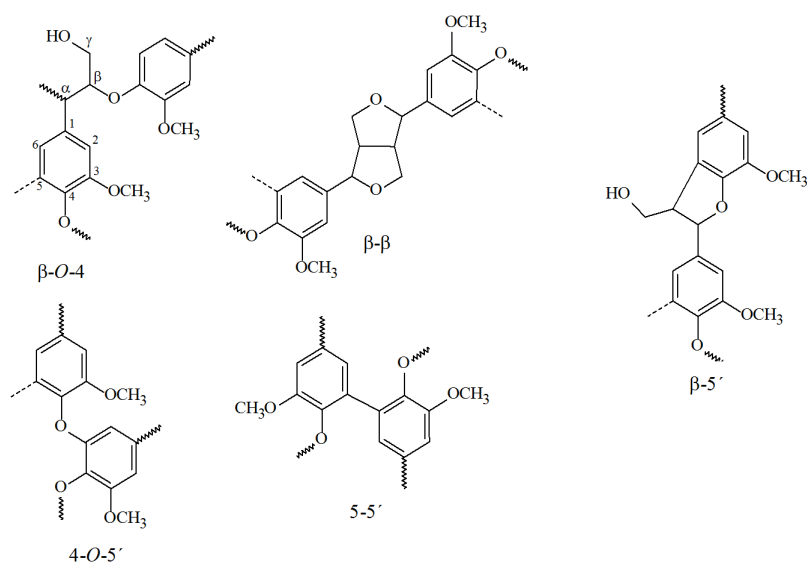


Figura 8: Algumas das principais ligações entre as unidades derivadas do fenilpropano na lenhina [33].

Verifica-se que, independentemente do tipo de madeira, a estrutura éter alquil-arílico C_{β} -O- C_4 (β -O-4) representa o tipo de ligação mais abundante entre os monómeros de lenhina e, como tal, a clivagem desta ligação constitui uma das vias mais importantes na despolimerização da

lenhina durante os processos de cozimento e de branqueamento. A lenhina das folhosas apresenta, em média, uma quantidade de ligações (β -O-4) superior à encontrada nas resinosas, o que também contribui para a maior facilidade de deslenhificação deste tipo de madeiras. Num trabalho recente de Akiyama *et al.* [34] realizado com várias madeiras de folhosas é demonstrado que as estruturas β -O-4 se encontram mais frequentemente associadas às unidades siringilo da lenhina e, como tal, espera-se que quanto maior for a razão S/G maior seja a abundância deste tipo de ligações [35].

Para além das ligações do tipo éter (β -O-4 e α -O-4), as unidades de fenilpropano da lenhina podem ligar-se através de outro tipo de ligações C-C ou C-O-C formando, entre outras, estruturas do tipo β -5', β -1', β - β , 5-5' ou 4-O-5', genericamente designadas por estruturas condensadas. De um modo geral, verifica-se que a percentagem de estruturas condensadas, particularmente estruturas com ligação 5-5', é superior na lenhina de madeiras resinosas, o que se deve ao facto desta lenhina possuir, predominantemente, unidades do tipo guaiacilpropano. Nestas unidades, a posição 5 do anel aromático está livre, proporcionando mais um local de ligação carbono-carbono em relação às unidades siringilo, predominantes na lenhina de folhosas. As estruturas condensadas são mais resistentes à clivagem durante os processos de cozimento e de branqueamento do que as estruturas éter [7,17]. A razão entre estruturas não condensadas e condensadas da madeira (razão nc:c), a par com a razão S/G e abundância das ligações β -O-4, constitui outro indicador da reactividade da lenhina da madeira [18].

A lenhina possui grupos funcionais que influenciam a reactividade do polímero e nos quais estão incluídos os grupos hidroxilos fenólicos e alifáticos, os grupos metoxilo, os grupos carbonilo e, ainda, os grupos carboxilo. A lenhina da madeira de *E. globulus* apresenta uma abundância de grupos metoxilo mais elevada (~1,6 por unidade de fenilpropano da lenhina) que a existente nas lenhinas de outras folhosas, sendo esta uma característica das madeiras do género *Eucalyptus*. O elevado teor de grupos metoxilo da lenhina desta madeira está directamente relacionado com o facto da lenhina ser predominantemente do tipo S [18].

1.1.2.4 Complexos lenhina-polissacarídeos

No processo de biossíntese da lenhina, os monómeros terminais da macromolécula podem reagir com uma unidade pertencente a um polissacarídeo, formando os complexos lenhina polissacarídeos (LCC - *Lignin-Carbohydrate Complexes*). Para além das ligações covalentes existentes entre a lenhina e os polissacarídeos presentes na madeira nativa, outros LCC podem ser formados durante o processo de cozimento [36-39]. As ligações entre a lenhina e os polissacarídeos mais frequentemente citadas na literatura incluem os grupos substituintes das hemiceluloses, como

a arabinose, a galactose e o ácido 4-*O*-metilglucurónico [17], sendo as ligações propostas do tipo éter benzílico, éster benzílico e glicosídica [17].

No caso da madeira de *E. globulus* os LCC mais abundantes envolvem ligações do tipo éter benzílico, entre o carbono α da unidade de fenilpropano e o C-6 das hexoses (principalmente glucose e galactose) ou o grupo 3-OH da unidade de xilose. Também foi proposta para esta madeira a ligação fenilglicosídica entre unidades siringilo da lenhina e hexoses (*vide* Figura 9). Na madeira de *E. globulus* não foram encontradas ligações do tipo éster benzílico [40].

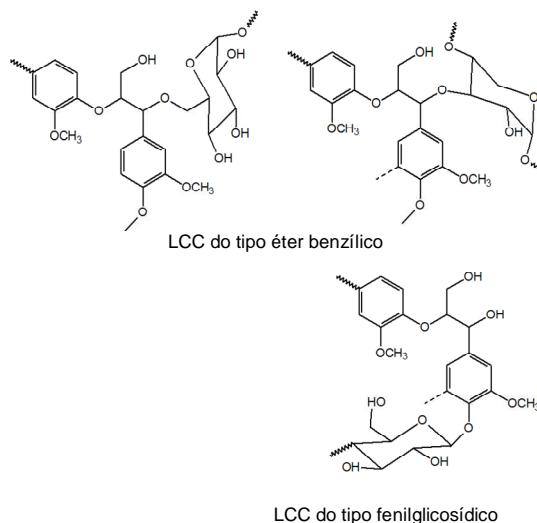


Figura 9: Complexos lenhina-polissacarídeos encontrados na madeira de *E. globulus* [33].

1.1.2.5 Extractáveis

Os extractáveis são compostos de baixo peso molecular que na madeira de folhosas se encontram, sobretudo, nas células do parênquima radial [7,17] e que podem ser extraídos recorrendo ao uso de solventes orgânicos ou água. Os extractáveis podem ser divididos em fracção lipofílica e fracção hidrofílica. Os compostos pertencentes à fracção lipofílica, que é a mais problemática para efeitos de produção de pasta para papel, são solúveis em solventes orgânicos apolares e insolúveis em água. A esta fracção pertencem duas famílias relevantes: compostos lipídicos e compostos terpénicos [7]. No caso da madeira de eucalipto, a fracção lipofílica dos extractáveis corresponde, geralmente, a cerca de 0,3% da massa de madeira a.s. [41,42]. A fracção hidrofílica, por sua vez, é essencialmente constituída por compostos fenólicos [7].

A presença de extractáveis na madeira usada para produção de pasta para papel é indesejável, pois a sua solubilização e/ou degradação durante o processo de cozimento e branqueamento resulta tanto no aumento do consumo de reagentes, como na diminuição do rendimento destes processos [43]. Os extractáveis podem, ainda, provocar problemas operacionais relacionados com formação de depósitos no equipamento e na pasta branca (*pitch*) [44]. Por outro lado, estes componentes e/ou derivados contribuem para a toxicidade dos efluentes, principalmente daqueles que provêm do processo de branqueamento [45]. O aumento do fecho dos circuitos das

fábricas de pasta e papel, bem como o uso de tecnologias de branqueamento mais amigas do ambiente (TCF - *Totally Chlorine-Free*), tornaram os problemas associados a estes compostos mais notórios e, como tal, a identificação dos vários compostos pertencentes à fracção extractável da madeira, com especial incidência dos extractáveis lipofílicos, tornou-se numa temática de renovado interesse. Paralelamente, esta problemática impulsionou o estudo de estratégias para a remoção dos extractáveis da madeira antes desta ser usada na produção de pasta. Os processos biotecnológicos, que recorrem ao uso de fungos ou enzimas para degradar os compostos extractáveis, podem constituir uma solução económica e ambiental atractiva. A título de exemplo pode referir-se o trabalho de Martínez-Iñigo *et al.* [46] onde foi demonstrado que algumas estirpes de basidiomicetas são capazes de degradar cerca de 70% dos esteróis e ésteres de esteróis presentes na madeira de *E. globulus*, reduzindo, em larga medida, o impacto negativo destes compostos no processo de fabrico de pasta.

Os compostos lipídicos incluem principalmente álcoois e ácidos gordos, saturados e insaturados, que se podem encontrar na madeira na forma livre ou esterificada. Na maioria dos casos, os álcoois encontram-se esterificados na forma de ceras, enquanto que os ácidos se encontram esterificados com o glicerol, geralmente sob a forma de triglicerídeos [7]. Os ácidos gordos livres mais abundantes no *E. globulus* incluem os ácidos palmítico, linoleico e oleico [42,47]. Os álcoois de cadeia longa também estão presentes na madeira de *E. globulus*, embora em pequenas quantidades. De entre esses compostos, o Z-9-octadeceno-1-ol e o 1-hexadecanol constituem os compostos mais abundantes [42]. Durante o processo de cozimento, uma parte dos ácidos gordos e álcoois de cadeia longa são solubilizados e removidos do processo com o licor negro. No entanto, a pasta crua ainda apresenta quantidades consideráveis de álcoois de cadeia longa e de ácidos gordos, incluindo vários α - e ω -hidroxiácidos, que resultam da hidrólise das estruturas esterificadas, principalmente na forma de ésteres de glicerol [48]. Durante o branqueamento ECF, cerca de 70% dos ácidos gordos e 90% dos álcoois de cadeia longa são removidos da pasta por solubilização directa destes compostos durante as etapas de extracção alcalina [48].

Os compostos terpénicos são derivados do isopreno (2-metil-1,3-butadieno) e apresentam uma grande variedade de estruturas. Nas madeiras resinosas, os compostos terpénicos mais relevantes são os diterpenos, com especial destaque para os ácidos resínicos [7,17]. Os triterpenóides, por outro lado, são os compostos terpénicos mais abundantes na madeira de folhosas, sendo os mais comuns classificados como no grupo dos esteróis. Na madeira de *E. globulus*, o β -sitosterol e o β -sitostanol constituem os esteróis mais abundantes [42]. Estes compostos são resistentes ao processo de cozimento *kraft* e, como tal, constituem a maior fracção

lipofílica da pasta crua de *E. globulus* e são responsáveis, juntamente com os ácidos gordos que acompanham a pasta, pela deposição de *pitch* durante a produção de pasta *kraft* branqueada desta madeira [48]. Durante o branqueamento ECF, os esteróis e os ácidos gordos insaturados sofrem transformações oxidativas, ficando parte destes compostos retidos essencialmente na superfície da fibra [49]. A cobertura da área superficial das fibras com extractáveis lipofílicos afecta, significativamente, a energia de superfície da mesma, podendo induzir diferenças ao nível da aptidão à colagem e à impressão do papel [49].

Os compostos fenólicos, existentes em maior abundância na madeira do cerne e na casca, conferem à madeira protecção microbiológica [7]. Tal como o nome indica, estes compostos possuem uma estrutura com anéis aromáticos e grupos hidroxilo, podendo ser divididos em classes distintas: ácidos fenólicos, flavonóides, taninos, lenhanos e estilbenos. Durante o cozimento *kraft* é eliminada grande parte dos compostos fenólicos com a respectiva consequência ao nível do consumo de carga alcalina efectiva. De entre os compostos fenólicos da madeira de *E. globulus*, destacam-se o ácido elágico e os taninos associados (elagitaninos). O ácido gálico, siringaldeído, sinapaldeído e a vanilina representam outros compostos fenólicos simples com importância para o *E. globulus* [50-52]. O ácido ferúlico também foi, recentemente, detectado nesta madeira, sendo sugerido que este composto se encontra sob a forma esterificada com outros componentes [42].

1.1.2.6 Cinzas

A madeira possui apenas pequenas quantidades de componentes inorgânicos que, na maioria dos casos, não ultrapassa o valor correspondente a 1% da massa de madeira a.s. [7]. O teor de cinzas na casca é mais elevado que no lenho (no caso da madeira de eucalipto pode ser até 5 vezes superior [53]), pelo que a presença de casca nas aparas pode significar um acréscimo significativo de cinzas para o processo.

Os elementos inorgânicos contidos nas cinzas da madeira são denominados como elementos não processuais, NPE's (*Non Process Elements*). Na Tabela 3 apresentam-se os teores típicos dos NPE's na madeira de eucalipto [54]. Nos últimos anos, as pressões ambientais com que se defrontaram as unidades industriais de produção de pasta conduziram à redução dos consumos específicos de água na aplicação do conceito TEF (*Total Effluent Free*). Todavia, o fecho dos circuitos nas unidades fabris gerou uma acumulação problemática dos NPE's no processo, nomeadamente no que concerne à formação de depósitos nos digestores, nas torres de branqueamento e na própria pasta; entupimentos na caldeira de recuperação, dificuldades na operação do forno de cal e malefícios ao nível do branqueamento com O₂ e H₂O₂ [55]. Os efeitos

nefastos da acumulação dos NPE's resultam na perda de produção, na diminuição da qualidade da pasta e na redução da vida útil dos equipamentos.

Tabela 3: Principais elementos inorgânicos presentes na madeira de eucalipto [54].

Elemento	Teor (mg/kg madeira a.s.)
Fósforo	100 - 150
Potássio	800 - 1300
Cálcio	500 - 900
Magnésio	150 - 300
Ferro	10 - 30
Alumínio	40 - 70
Cloreto	300 - 600
Manganês	15 - 50
Bário	10 - 15

1.2 COZIMENTO *KRAFT*

O objectivo primordial do cozimento consiste na separação das fibras da madeira através da degradação e dissolução da lenhina, preservando, tanto quanto possível, os polissacarídeos (celulose e hemiceluloses) na matriz fibrosa. O processo de cozimento *kraft* ou ao sulfato foi inventado em 1879, constituindo actualmente o processo químico para produção de pasta dominante no mundo. As maiores vantagens associadas a este processo incluem a sua potencial aplicação a quase todas as espécies de madeira existentes e a obtenção de papéis com elevada resistência físico-mecânica. Para além disto, a existência de um sistema acoplado de recuperação de químicos e energia bastante eficaz também contribui para a larga aplicação industrial deste processo produtivo. Nas desvantagens deste processo de cozimento podem ser incluídas a cor escura das pastas cruas, quando comparadas com as pastas obtidas com outros processos químicos, e a formação e libertação para a atmosfera de gases odorosos que contêm enxofre [56].

1.2.1 Breve descrição do processo *kraft* industrial

A indústria de pasta recebe a madeira, normalmente, na forma de toros que são cortados em aparas (também designadas por cavacos ou estilhas) com o objectivo de facilitar a penetração dos reagentes químicos e uniformizar os fenómenos de transferência de calor e de massa. A casca, que

representa cerca de 8% a 25% do volume total dos toros, é eliminada do processo de produção pelo facto de ser bastante rica em compostos polifenólicos [57] e material inorgânico [17,53]. Nas unidades tradicionais de produção de pasta a casca é, essencialmente, usada como biomassa para produção de energia. Actualmente, o conceito associado à biorefinaria inclui o desenvolvimento de estudos e projectos no sentido da valorização adicional deste resíduo, na medida em que a casca é rica em compostos com elevado valor comercial cuja extracção poderá constituir uma mais valia para a indústria da pasta e papel [58].

As aparas são sujeitas a um processo de crivagem de modo a eliminar os finos e as aparas de maiores dimensões. Antes de entrarem no digestor, as aparas crivadas são vaporizadas e aquecidas com vapor directo com o objectivo de remover o ar existente no seu interior e saturar com água os poros das mesmas. Esta etapa, designada por pré-vaporização, possui uma importância vital para todo o processo de cozimento, permitindo uma penetração e difusão homogénea dos reagentes químicos para o interior das aparas. Desta forma, esta etapa promove uma deslenhificação das aparas mais uniforme, com consequências ao nível da diminuição de incozidos e do aumento do rendimento em pasta.

O licor de cozimento, designado por licor branco, é uma solução fortemente alcalina (pH ~14) cujos principais constituintes são o hidróxido de sódio, NaOH, e o sulfureto de sódio, Na₂S. Estes compostos originam as espécies químicas activas na deslenhificação (iões OH⁻ e HS⁻). A hidrólise do hidróxido de sódio dá origem ao ião hidróxido (OH⁻), enquanto que a hidrólise do sulfureto de sódio origina iões S²⁻ que, por sua vez, se hidrolisam segundo os equilíbrios:



A extensão destas reacções de hidrólise é dependente do pH do licor. O conhecimento do valor da constante de equilíbrio da hidrólise do HS⁻ (passo 2, cujo pK_{a2} é igual a 7) e o pH elevado do meio permitem concluir que a quantidade de espécies H₂S no licor branco é apenas residual [56]. Por outro lado, não existe um valor consensual para o valor da constante de equilíbrio da hidrólise do ião S²⁻ (passo 1, cujos valores de pK_{a1} citados na literatura se situam entre 12 e 17) e por isso a extensão desta reacção, embora elevada, não é conhecida com rigor [56]. O rápido consumo de iões OH⁻ no início do cozimento faz, no entanto, deslocar o equilíbrio da reacção de hidrólise do ião S²⁻ para a direita considerando-se, na maioria dos casos, que a hidrólise deste ião no licor branco é praticamente completa [56].

No licor também estão presentes pequenas quantidades de outros compostos que resultam de ineficiências de algumas operações no ciclo de recuperação de químicos ou que entram no processo juntamente com as matérias primas, nomeadamente Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaCl , CaCO_3 , outros sais acumulados e elementos não processuais [16]. Estes compostos adicionais, considerados inertes do ponto de vista da deslenhificação, contribuem para a força iónica do licor. A composição química do licor branco é definida pelos parâmetros apresentados na Tabela 4. Ao longo deste trabalho, as massas dos reagentes dos cozimentos *kraft* são expressas em massa equivalente de óxido de sódio, Na_2O .

Tabela 4: Parâmetros de caracterização química do licor branco.

Alcalinidade Activa, AA (gNa ₂ O/L):	[NaOH] + [Na ₂ S]
Alcalinidade Efectiva, AE (gNa ₂ O/L):	[NaOH] + ½ [Na ₂ S]
Alcalinidade Total, AT (gNa ₂ O/L):	AA + [Na ₂ CO ₃] + outros sais
Índice de Sulfureto, IS (%):	[Na ₂ S] / AA
Actividade (%):	AA / AT

No caso dos cozimentos descontínuos (*batch*), a mistura das aparas com o licor branco é introduzida no digestor e aquecida até uma temperatura máxima, geralmente situada entre 150°C e 170°C. A mistura permanece à temperatura máxima durante determinado tempo (também designado por tempo de patamar) de modo a obter-se uma pasta com as características e o grau de deslenhificação pretendidos. No final, a pasta é descarregada e o digestor fica disponível para um novo enchimento e cozimento.

A operação de cozimento realizada em modo contínuo, embora mais complexa, maximiza a capacidade de produção das unidades fabris de produção de pasta, constituindo o modo de operação mais usado a nível industrial. Os digestores contínuos podem ser divididos em três tipos: digestor hidráulico, digestor de fase de vapor e digestor de duplo vaso, que inclui um impregnador antes do digestor propriamente dito. O impregnador para além de assegurar uma impregnação uniforme e completa das aparas, também permite iniciar o cozimento logo no topo do digestor. No digestor contínuo hidráulico de

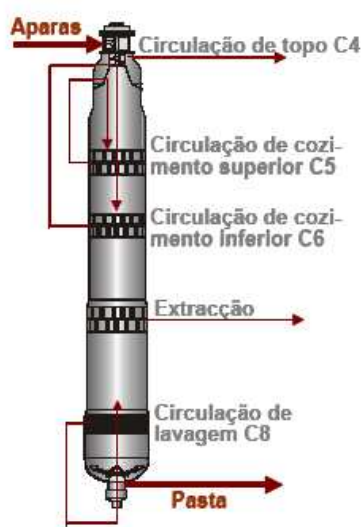


Figura 10: Zonas do digestor contínuo hidráulico [59].

vaso único, que é o mais comumente usado a nível industrial, ocorrem três etapas distintas: impregnação, cozimento em co-corrente e lavagem em contra-corrente (*vide* Figura 10).

Após a entrada das aparas e do licor de cozimento no digestor (zona de alimentação) existe a zona de impregnação onde as duas fases permanecem determinado tempo (usualmente entre 45 e 60 minutos) a uma temperatura relativamente baixa ($120\pm 5^{\circ}\text{C}$). Esta zona de impregnação deve assegurar que as aparas estão completamente embebidas de licor antes de se alcançar a temperatura máxima de cozimento, contribuindo para um cozimento uniforme [16]. Abaixo desta zona existe, tipicamente, o primeiro conjunto de crivos de extracção de licor livre. As aparas e o licor no interior destas permanecem no digestor na forma de coluna de aparas, enquanto que o licor livre extraído é aquecido e novamente recirculado para o centro da coluna de aparas a uma cota superior à das placas do crivo de extracção. A circulação de cozimento superior, C5, assegura o aquecimento indirecto da coluna de aparas e a distribuição radial do licor ao longo do digestor. Mais abaixo pode existir outra zona de crivos de extracção do licor livre, originando a circulação de cozimento inferior, C6. Estas duas circulações de cozimento elevam a temperatura do meio reaccional até ao valor pretendido em dois patamares distintos, o que possibilita um melhor controlo da fase de aquecimento [59]. Abaixo do segundo conjunto de crivos de circulação encontra-se a zona de cozimento em co-corrente, cuja temperatura típica encontra-se entre 150°C e 170°C . Após essa zona de cozimento existe a zona de extracção constituída pelo terceiro conjunto de crivos de extracção de licor que são responsáveis pela remoção do licor negro exausto do sistema. A zona do digestor entre a extracção e a circulação de lavagem, C8, é uma zona de lavagem em contra-corrente (*Hi-heat*). A temperatura desta zona de lavagem é relativamente elevada (da ordem dos 130°C) e é controlada pela temperatura da circulação C8 [16,59]. Na base do digestor é introduzida uma corrente de lavagem (geralmente constituída pelo filtrado dos lavadores de pasta) que segue em contra-corrente com a coluna de aparas [16]. No final do digestor a suspensão de aparas é descarregada, sendo a queda de pressão da descompressão responsável pela desintegração das aparas, dando origem à suspensão de pasta.

No cozimento *kraft* contínuo convencional toda a carga de químicos é adicionada na circulação de topo. Actualmente, a maioria dos digestores contínuos usa a tecnologia associada aos cozimentos modificados e, como tal, a carga total de químicos é repartida ao longo do cozimento. A maior parte da carga é adicionada no topo do digestor, em conjunto com a alimentação das aparas, enquanto que a restante carga é repartida pelas três circulações C5, C6 e C8 [59,60].

O grau de deslenhificação da pasta é medido através do índice kappa, IK. Geralmente, durante o cozimento é removida cerca de 98% da lenhina original da madeira, a que corresponde

um IK da pasta entre 30-35, para as resinosas, e entre 14-20, para as folhosas. As aparas cozidas seguem para uma zona de descompressão que provoca a individualização das fibras, dando origem à pasta crua. A pasta crua é lavada, crivada e armazenada a alta consistência em silos. Os resíduos de madeira não deslenhificados recuperados durante a crivagem da pasta são designados por incozidos e voltam a ser introduzidos na linha de fibra.

O licor resultante do cozimento, designado por licor negro, é concentrado numa bateria de evaporadores até cerca de 70% a 80% de sólidos e segue para queima na caldeira de recuperação (vide Figura 11). Na caldeira de recuperação, CR, o material orgânico dissolvido no licor negro concentrado é submetido a um processo de combustão. Na cama da fornalha da CR, por sua vez, o material inorgânico, constituído essencialmente por Na_2CO_3 , Na_2SO_4 e Na_2S , sofre uma série de reacções químicas entre as quais se destaca a redução de Na_2SO_4 em Na_2S . Na CR também é introduzido *make-up* de enxofre, na forma de Na_2SO_4 , de modo a compensar as perdas de sulfureto que ocorrem durante todo o processo *kraft*. O material inorgânico é recuperado na forma fundida (*smelt*) e dissolvido com licor branco fraco, dando origem ao licor verde. Da energia libertada da combustão do licor negro é processado vapor de alta pressão que, por sua vez, é utilizado como calor do processo na forma de vapor de média pressão e vapor de baixa pressão e/ou para produzir energia eléctrica.

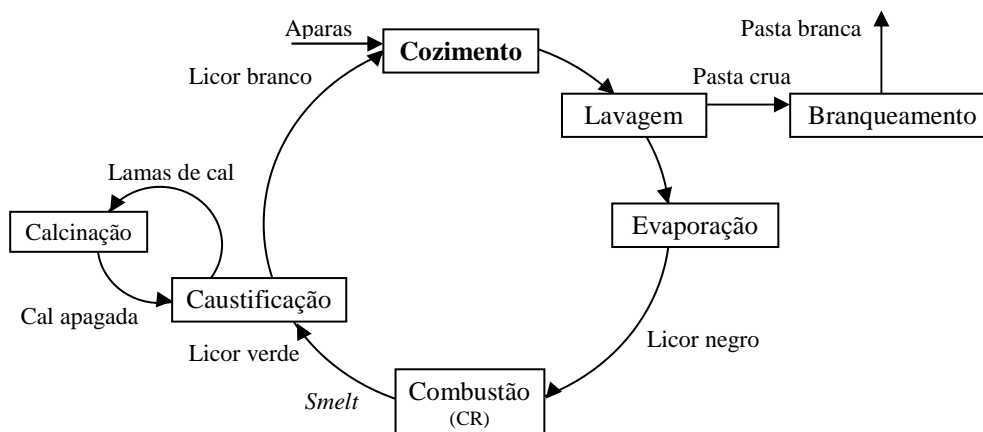


Figura 11: Esquema simplificado do processo *kraft* de produção de pasta branca.

O licor verde, rico em Na_2CO_3 e Na_2S , possui compostos de ferro dissolvidos que lhe dão a cor, partículas de carbono resultantes da combustão incompleta do licor negro e outras impurezas em suspensão que são removidas do processo através da clarificação do licor (*dregs*). Na unidade de caustificação o Na_2CO_3 do licor verde clarificado reage com a cal apagada, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, originando hidróxido de sódio, NaOH , e carbonato de cálcio, CaCO_3 . O carbonato de cálcio, também designado por lamas de cal, é separado da solução por decantação ou filtração e enviado para o

forno de cal onde, por calcinação, é transformado em cal, CaO . A cal é transformada em cal apagada, Ca(OH)_2 , no apagador onde também é adicionado o licor verde, dando-se início à reacção de caustificação que, posteriormente, prossegue na bateria de caustificadores (unidade de caustificação). O licor clarificado, rico em NaOH e Na_2S , é o licor branco que é novamente enviado para o digestor. Na Figura 11 apresenta-se um esquema simplificado de todo o processo.

1.2.2 Variáveis do processo de cozimento

A madeira é uma matéria-prima peculiar já que apresenta uma elevada variabilidade estrutural e química. Deste modo, a espécie da madeira usada constitui a variável processual com maior repercussão ao nível da *performance* desta no processo de cozimento, assim como ao nível das propriedades papeleras das pastas obtidas. Para além da espécie ou mistura de espécies usadas no cozimento, as variáveis associadas ao licor de cozimento (razão líquido:madeira, carga alcalina efectiva e índice sulfureto) e as condições de operação do digestor (tempo e temperatura) também são determinantes para a composição química e propriedades das pastas resultantes.

1.2.2.1 Variáveis associadas à madeira

Associada a uma mesma espécie de madeira estão outras variáveis que também influenciam o processo de cozimento. A idade e posição da madeira na árvore são variáveis importantes, na medida em que influenciam a proporção entre a madeira de cerne e de alburno que possuem características químicas e morfológicas distintas, sendo as diferenças existentes mais notórias para as madeiras resinosas [56]. A proporção entre as quantidades de madeira de Primavera e madeira de Outono, a fracção de madeira de reacção e o tempo de armazenamento da madeira constituem outras variáveis associadas à madeira que influenciam as características da mesma e, como tal, influenciam o processo de cozimento e a qualidade da pasta obtida.

A espessura das aparas, e respectiva distribuição, controlam em larga medida a extensão da deslenhificação e a quantidade de incozidos produzida no processo, além de afectarem significativamente as propriedades de resistência das pastas. A espessura óptima das aparas situa-se entre 2 e 8 mm, sendo esta gama de valores ditada através de um balanço entre a temperatura de operação e a concentração das espécies activas no licor, pois são estes os parâmetros que determinam a velocidade de difusão dos reagentes para o interior da apara, bem como a velocidade das reacções químicas que ocorrem no interior da mesma [56].

1.2.2.2 Variáveis do processo

Nos digestores laboratoriais e nos descontínuos, a proporção entre a quantidade de licor e a massa de madeira no digestor é definida como razão líquido:madeira ou hidromódulo. Esta proporção deve assegurar a impregnação completa das aparas, disponibilizando ainda algum líquido para circulação no interior do reactor. No caso dos digestores contínuos a razão líquido:madeira no topo do digestor representa a quantidade de líquido introduzido no topo com as aparas, tendo este líquido várias contribuições como são a água da humidade das aparas, a água proveniente do vapor que condensou com as aparas durante a impregnação destas, o licor branco introduzido no topo do digestor e, eventualmente, o licor negro introduzido no topo do digestor. No digestor contínuo hidráulico o significado físico da razão líquido:madeira não se relaciona directamente com a quantidade de líquido no digestor, pois, para a mesma coluna de aparas, a quantidade de líquido no digestor é aquela que é necessária para pressurizar o digestor (preenchendo os espaços vazios das aparas), mas com a renovação do líquido face à coluna de aparas. Desta forma, o conceito razão líquido:madeira relaciona-se com a velocidade relativa de descida da coluna de aparas e do líquido livre, pois aumentando a razão líquido:madeira a velocidade do líquido livre aumenta face à velocidade da coluna de aparas, fazendo-se a renovação do líquido exausto à superfície das aparas mais rapidamente [59].

A carga alcalina efectiva, AE, de um licor de cozimento é definida como a razão entre a soma das quantidades de NaOH e metade da quantidade de Na₂S (expressas na mesma massa equivalente), presentes no licor de cozimento com determinada concentração, e a massa de madeira a.s. Como tal, a carga AE de um licor de cozimento representa a quantidade de iões OH⁻ existentes nesse licor disponíveis para reagir com os componentes da madeira. Para cada espécie de madeira existe um valor mínimo de carga alcalina efectiva que permite que as aparas sejam desfibradas no final do cozimento sem tratamento mecânico vigoroso. Para as folhosas esse valor é próximo de 12% (como Na₂O na base da madeira a.s.) [56].

O aumento da carga alcalina efectiva pode ser feito quer por aumento da concentração dos iões OH⁻ no licor, aumentando a concentração de NaOH e/ou Na₂S e mantendo a razão líquido:madeira constante (note-se, todavia, que o aumento da concentração de Na₂S no licor é reflectida no aumento da carga alcalina activa); quer por aumento da razão líquido:madeira, mantendo a concentração dos componentes NaOH e Na₂S no licor constante. No entanto, o aumento da carga por via do aumento da concentração dos componentes do licor torna as consequências desse aumento mais notórias. O aumento da quantidade de iões OH⁻ no licor conduz a um aumento da velocidade das reacções dos componentes da madeira (lenhina e polissacarídeos), ressaltando-se o facto que, para um igual grau de deslenhificação da pasta, o aumento da

velocidade de deslenhificação conduz a uma redução do tempo de cozimento e/ou a uma diminuição da temperatura máxima do cozimento.

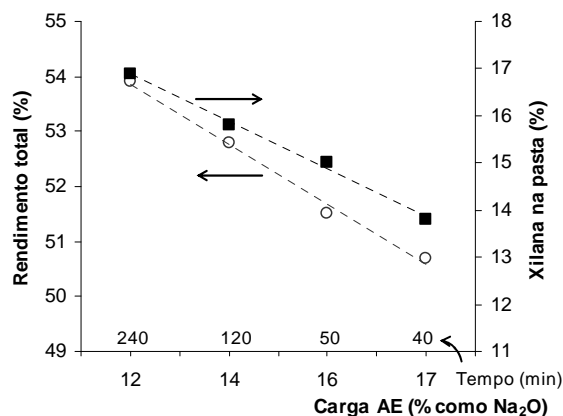


Figura 12: Efeito da carga AE no rendimento total do cozimento de madeira de bétula e na quantidade de xilanas na pasta (o IK das pastas é aproximadamente constante). Adaptado de [64].

No caso apresentado na Figura 12, o aumento da carga alcalina efectiva é compensado pela diminuição do tempo de cozimento necessário para alcançar determinado grau de deslenhificação e, portanto, o tempo de exposição dos polissacarídeos ao meio alcalino também é diminuído. Todavia, o menor tempo de cozimento não compensa o aumento da velocidade de degradação dos polissacarídeos e, como tal, o aumento da carga alcalina efectiva conduz à diminuição do rendimento total do processo e, consequentemente, à diminuição da selectividade do mesmo.

No caso da madeira de resinosas foi estimado que o aumento correspondente a 1% na carga alcalina efectiva (expressa como Na₂O) conduz a um prejuízo de aproximadamente 0,2% no rendimento total do cozimento [61]. Durante o cozimento *kraft* de resinosas, a hemicelulose mais abundante nessas madeiras é degradada essencialmente por reacções de *peeling* primário, cuja velocidade de reacção é pouco sensível à concentração alcalina efectiva [62]. Adicionalmente, a velocidade da reacção de *stopping* nas cadeias de glucomananos aumenta com a concentração AE [62,63], reduzindo o impacto da perda de material por reacções de *peeling*.

No cozimento *kraft* de madeiras folhosas o efeito do aumento da carga alcalina efectiva na diminuição do rendimento do cozimento é mais drástico (*vide* Figura 12: cada incremento de 1% na carga AE corresponde a uma perda de rendimento de cerca 0,6%) [61,64]. O efeito da carga AE no rendimento do cozimento destas madeiras deve-se ao facto da perda das xilanas ocorrer, maioritariamente, através de reacções de dissolução, cuja velocidade é dependente da concentração de iões OH⁻ no meio alcalino [65].

Uma das vantagens associadas ao aumento da carga alcalina efectiva está relacionada com a maior brancura das pastas cruas para um mesmo valor de IK, explicada, em parte, através do menor grau de precipitação dos fragmentos de lenhina dissolvidos na superfície da fibra [64,66]. A este factor acresce-se o facto do aumento da quantidade de iões OH^- em solução diminuir a quantidade de iões cálcio adsorvidos na pasta crua, o que também contribui de forma positiva para a brancura da mesma [66,67]. Existem alguns trabalhos que confirmam a existência de uma interacção forte entre os iões de cálcio e alguns grupos funcionais da lenhina, nomeadamente as estruturas do tipo catecol, que dão origem à formação de complexos à superfície das fibras, tornando a pasta crua mais escura [68,69].

Em ambos os branqueamentos ECF e TCF, o aumento da carga alcalina efectiva também afecta positivamente a branqueabilidade das pastas de resinosas e folhosas [70-73]. Este resultado deve-se, em larga medida, ao facto da lenhina residual das pastas obtidas com maiores cargas alcalinas efectivas ser mais reactiva nos processos de branqueamento subsequentes [71,74]. Adicionalmente, a carga AE afecta a quantidade de ácido hexenurónico na pasta crua que também influencia a branqueabilidade das pastas cruas [73,75]. Rawat e McDonough [73], num trabalho realizado com madeira folhosa (plátano e bétula), verificaram que o aumento da carga AE de 14% para 20% (carga expressa como Na_2O) compensado por um tempo de cozimento mais curto (obtenção de um IK similar nas pastas obtidas com diferentes cargas) conduz a uma diminuição do teor de HexA nas pastas crua entre 8% e 14% que se reflecte num aumento considerável da branqueabilidade das mesmas. Resultados encontrados na literatura sugerem que uma escolha apropriada da carga alcalina efectiva pode reverter-se numa poupança, entre 15% a 30%, dos reagentes de branqueamento de pastas resinosas e folhosas quando se pretende alcançar brancuras entre 85% e 90% [71,73,76]. Deve ser, no entanto, salientado que para processos de branqueamento TCF de pastas de folhosas e de resinosas, o uso de cargas alcalinas muito elevadas, correspondentes a concentrações de OH^- superiores a cerca de 1,5 mol/L conduz a brancuras da pasta crua elevadas, que não são reflectidas no aumento da branqueabilidade das mesmas [70,77].

O teor de sulfureto no licor de cozimento é outra variável importante do processo, sendo geralmente expressa através do índice do sulfureto, IS, definido como a razão entre a massa de sulfureto de sódio e a soma das massas de NaOH e Na_2S (com todas as quantidades expressas na mesma massa equivalente). O índice de sulfureto do licor tem um papel determinante na velocidade de deslenhificação e na selectividade do cozimento. O aumento do índice de sulfureto do licor conduz a um aumento da velocidade de deslenhificação sem afectar a velocidade de degradação dos polissacarídeos [56]. Deste modo, um aumento de IS permite atingir determinado grau de deslenhificação através de condições de cozimento menos drásticas (diminuição do tempo de

cozimento e/ou da carga alcalina efectiva), o que se traduz numa maior retenção e preservação dos polissacarídeos e, conseqüentemente, num aumento da selectividade do processo.

O efeito do IS na deslenhificação da madeira de *E. globulus*, efectuada em condições de carga alcalina efectiva constante, é apresentado na Figura 13 [78]. Verifica-se que, na gama de valores geralmente utilizados (25 a 35%), o efeito do aumento do IS no IK é mais notório para cargas alcalinas efectivas mais baixas. Nesta figura também se observa que o aumento indefinido do IS não traz acréscimos no aumento da velocidade de deslenhificação, existindo um nível de sulfureto a partir do qual os benefícios para o cozimento são quase nulos [56,61,78]. Esta observação prende-se com o facto de que a partir de determinada sulfidez do licor branco, a quantidade de iões HS^- no meio reaccional é suficiente para reagir com todas as estruturas da lenhina do tipo $\beta\text{-O-4}$ com o grupo fenólico livre (*vide* 1.2.3.1). Por outro lado, é sugerido por alguns autores que a branqueabilidade das pastas é sempre favorecida perante um aumento do IS do licor [56,72].

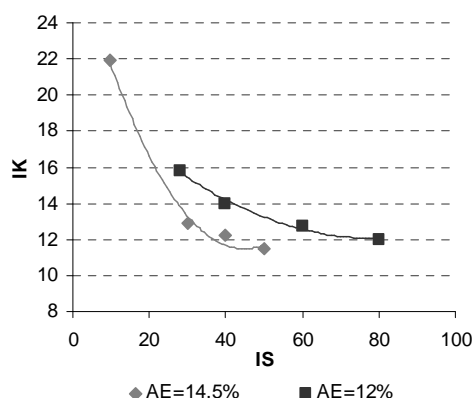


Figura 13: Efeito do IS na deslenhificação de *E. globulus* ($T \sim 160^\circ\text{C}$ e tempo de patamar = 90 min). Adaptado de [78].

Na maioria das unidades industriais de produção de pasta para papel são usados níveis de IS do licor branco entre 20% e 30%, sendo os valores da gama superior, normalmente, usados no cozimento de resinosas. Actualmente existe, no entanto, uma tendência de redução do IS do licor para níveis mais baixos devido às regulamentações ambientais restritivas respeitantes à emissão de compostos de enxofre para a atmosfera.

As variáveis tempo e temperatura são interdependentes, mas podem ser relacionadas através de um só parâmetro cinético designado por factor H. Este factor é baseado na equação de Arrhenius e para o seu cálculo considera-se que a energia de activação da reacção de deslenhificação toma o valor de 134 kJ/mol [79]. A utilidade do uso deste parâmetro cinético está

relacionada com o facto de para valores iguais de factor H (obtidos através de diferentes combinação de tempo e temperatura) serem obtidas pastas com graus de deslenhificação similares, desde que as restantes variáveis do processo sejam mantidas fixas.

A temperatura máxima do cozimento tem um efeito marcante na selectividade do processo. Embora o aumento da temperatura acelere a reacção de deslenhificação, o efeito desse aumento na velocidade de degradação dos polissacarídeos é ainda maior, conduzindo a perdas de rendimento e de viscosidade significativas [61].

1.2.3 Reacções dos principais componentes da madeira

O objectivo do cozimento é libertar as fibras celulósicas da madeira através da remoção da lenhina. No entanto, devido às condições de elevada alcalinidade e temperatura, o cozimento não é totalmente selectivo em relação à lenhina. Como consequência, a celulose e as hemiceluloses são também sujeitas a reacções químicas que afectam o rendimento do processo, bem como a qualidade da pasta obtida. Durante o cozimento, para além das reacções da lenhina e dos polissacarídeos também ocorrem reacções com os outros constituintes minoritários da madeira, nomeadamente com os extractáveis e com os sais inorgânicos.

1.2.3.1 Reacções da lenhina

As reacções da lenhina durante cozimento *kraft* podem ser divididas em duas categorias distintas: reacções de degradação que conduzem à fragmentação e dissolução da macromolécula no meio aquoso alcalino e reacções de condensação que conduzem ao aumento da massa molecular do polímero, podendo resultar na precipitação de alguns fragmentos. Estas reacções embora tenham efeitos opostos estão relacionadas, pois as espécies intermediárias envolvidas são comuns [80].

As unidades derivadas do fenilpropano que constituem a lenhina estão ligadas entre si por ligações carbono-oxigénio (C-O) e ligações carbono-carbono (C-C). Das ligações éter, apenas as do tipo alquil-arílico podem ser clivadas durante o cozimento *kraft*, enquanto que as ligações éter do tipo diarílico são estáveis e não são praticamente afectadas no decorrer do cozimento [80]. Os mecanismos de degradação da lenhina, por quebra das ligações C-O, são diferentes consoante as estruturas apresentem ou não unidades fenólicas livres. A clivagem das ligações C-C pode ocorrer na própria cadeia lateral, entre cadeias laterais ou entre a cadeia lateral e o anel aromático, formando-se estruturas com grupo carbonilo. A clivagem das ligações C-C é, no entanto, responsável por apenas uma pequena fracção da fragmentação da lenhina. A clivagem destas ligações ocorre, sobretudo, durante a fase residual do cozimento *kraft* [81].

Clivagem das ligações éter aril-alquílico em estruturas com o grupo fenólico livre

A clivagem das ligações éter α e β -arilo em unidades fenólicas livres ocorre a baixas temperaturas (na ordem dos 100°C) e são responsáveis pela degradação da lenhina durante a fase inicial do cozimento [80]. Esta reacção é de extrema importância no processo de deslenhificação, pois conduz à redução do peso molecular das macromoléculas de lenhina com geração de fragmentos que podem ser suficientemente pequenos para se dissolverem no licor.

As unidades de lenhina com unidades fenólicas livres são muito reactivas e logo após o contacto entre a lenhina e ião OH^- forma-se uma estrutura quinónica (II da Figura 14) por eliminação de um ião hidróxido, alcóxido ou fenóxido na posição α . A esta estrutura é adicionado o ião HS^- formando-se um mercaptano (III da Figura 14). O ião S^{2-} é extremamente nucleófilo e reage intramolecularmente para formar o epissulfureto (IV da Figura 14), com eliminação simultânea do grupo eterificado no carbono β [7]. Posteriormente ocorre a hidrólise alcalina do epissulfureto com libertação de enxofre elementar que pode originar a formação de polissulfuretos por reacção com os iões HS^- do meio reaccional.

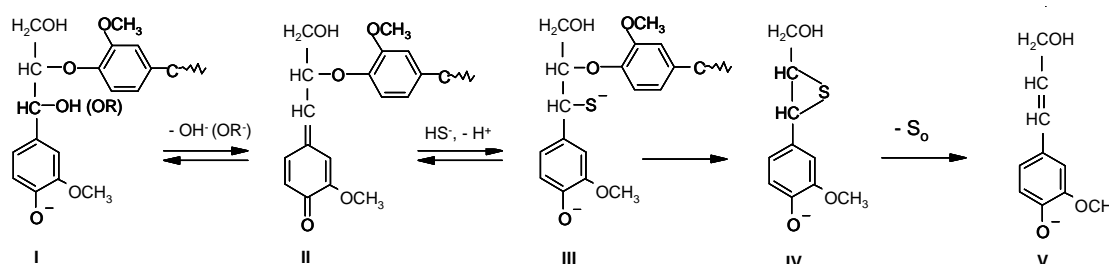


Figura 14: Clivagem sulfidolítica da ligação β -O-4 da lenhina em estruturas com o grupo fenólico livre [80].

As novas estruturas com grupo fenólico livre são de maior importância, pois podem sofrer nova fragmentação por acção dos iões HS^- . Além disto, a existência de um maior número de grupos hidroxilo nos fragmentos de lenhina contribui para uma maior solubilização destes fragmentos no licor de cozimento.

Quando a quantidade de iões HS^- é insuficiente ou nula (caso do cozimento à soda) as estruturas β -O-4 são transformadas em estruturas do tipo éter vinílico (II da Figura 15) que são relativamente estáveis ao ataque alcalino e não conduzem à fragmentação ou dissolução da lenhina [82]. Tal como é apresentado na Figura 15, a reacção do intermediário quinónico com o ião OH^- ocorre por eliminação do grupo hidroximetilo, na forma de formaldeído, que poderá reagir com os carbaníons, provenientes das unidades fenólicas, dando origem a estruturas condensadas do tipo diarilmetano [83].

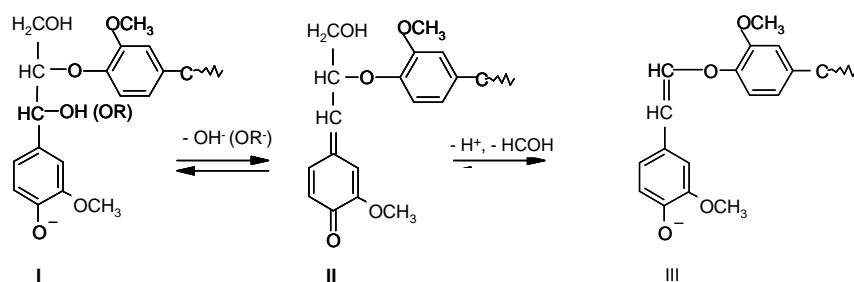


Figura 15: Clivagem da ligação β -O-4 da lenhina por ataque do ião OH^- em estruturas com o grupo fenólico livre [80].

A reactividade das estruturas de lenhina do tipo éter vinílico é um assunto polémico. Enquanto alguns autores defendem que estas estruturas são resistentes ao ataque alcalino, outros estudos defendem que uma parte destas estruturas é fragmentada durante a fase principal dos cozimentos *kraft* e soda-AQ [84,85]. Apesar do seu impacto negativo no cozimento *kraft*, estas estruturas não são problemáticas nos estágios de branqueamento com oxigénio, pois são facilmente degradadas por esse agente [86].

Clivagem das ligações éter aril-alquílico em estruturas eterificadas

A clivagem das ligações éter em unidades eterificadas da lenhina exige condições de temperatura e alcalinidade elevadas e, como tal, ocorre predominantemente na fase principal do cozimento. Tal como é apresentado na Figura 16, a reacção envolve a formação do epóxido entre o carbono α e β da cadeia alifática (II da Figura 16), não sendo a velocidade da reacção afectada pela presença de iões HS^- .

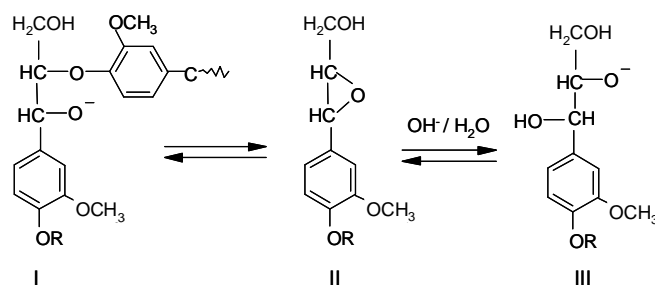


Figura 16: Clivagem da ligação β -O-4 em estruturas eterificadas [80].

As reacções de clivagem da ligação β -O-4 em unidades eterificadas também pode ocorrer em estruturas que contenham um grupo carbonilo na posição α . Neste tipo de estruturas a clivagem da ligação ocorre por acção do ião HS^- (clivagem sulfidolítica) com libertação de enxofre elementar [87].

A clivagem das ligações β -O-4 em estruturas eterificadas é importante para o processo de deslenhificação na medida em que, para além de originar a fragmentação do polímero, também liberta novas estruturas com grupo fenólico livre. Apesar da reacção de clivagem da ligação β -O-4 em unidades eterificadas da lenhina constituir o passo limitante da fase principal do cozimento [88], as reacções rápidas de clivagem das ligações α e β das unidades fenólicas livres continuam a ser as principais responsáveis pela extensa degradação da lenhina durante essa fase [80].

A clivagem das ligações β -O-4 tanto nas unidades fenólicas livres como nas unidades eterificadas da lenhina são responsáveis pelo enriquecimento progressivo da quantidade total de grupos hidroxilos fenólicos na lenhina da pasta ao longo do cozimento [89]. Este aspecto é de extrema importância para os processos de branqueamento subsequentes, pois as unidades fenólicas livres da lenhina constituem os sítios privilegiados de ataque para alguns dos reagentes usados nesses processos, como é o caso do dióxido de cloro e do oxigénio [89].

Reacções de condensação

O enriquecimento da lenhina residual em estruturas condensadas é, frequentemente, citada como responsável pela dificuldade em eliminar a lenhina na fase final da deslenhificação, uma vez que estas estruturas diminuem a reactividade e a solubilidade do polímero [89,90]. Embora a formação de estruturas condensadas durante o cozimento *kraft* seja um assunto polémico [91], vários autores defendem que aquelas que ocorrem em maior extensão ocorrem na posição livre C-5 das unidades fenólicas [7,24,89]. É sugerido que, apesar de poderem ser estabelecidos vários tipos de ligação na posição C-5 da unidade fenólica livre, apenas a ligação C $_{\alpha}$ -C $_5$ e a ligação do tipo diarilmetano são formadas durante o cozimento [24,89,90,92]. As unidades aromáticas da lenhina das madeiras resinosas são predominantemente do tipo guaiacilo (posição C-5 livre) o que favorece a ocorrência deste tipo de reacções de condensação. Por outro lado, a elevada proporção de unidades siringilo da lenhina de madeira de folhosas limita a quantidades destes sítios reactivos e, como tal, este tipo de reacções ocorre em menor extensão.

Apesar da lenhina da madeira de *E. globulus* possuir uma elevada abundância de unidades S existem indícios da formação de estruturas do tipo α -5 na lenhina residual durante a fase principal e residual do cozimento *kraft* [93].

Neste ponto deve ser salientado que a formação de estruturas condensadas a partir da posição C-5 da unidade fenólica livre, para além de dificultar o processo de deslenhificação durante o cozimento *kraft*, também dificulta o processo de deslenhificação com O $_2$. Vários trabalhos da literatura demonstram a resistência das estruturas fenólicas condensadas em C-5 ao ataque desse agente deslenhificante [89,94,95].

Reacções de desmetilação

As unidades de fenilpropano são parcialmente desmetiladas por acção dos iões OH^- e HS^- , originando compostos voláteis e compostos reduzidos de enxofre (TRS - *Total Reduced Sulphur*), nomeadamente metilmercaptano, dimetilmercaptano e dimetildissulfureto, que são corrosivos e responsáveis pelo mau cheiro associado ao cozimento *kraft* [7]. A formação de TRS ocorre para temperaturas inferiores à temperatura máxima do cozimento, pois as energias de activação das reacções de formação destes compostos são inferiores à da reacção de deslenhificação. O aumento do IS do licor, do tempo ou da temperatura do cozimento resultam no aumento da quantidade de TRS formados durante o cozimento [96,97].

As várias reacções que a lenhina nativa sofre ao longo do processo de cozimento *kraft* alteram, de forma significativa, a estrutura da lenhina que permanece na matriz fibrosa no final do processo (lenhina residual) [81,89,98]. Para a madeira de resinosas verifica-se, de um modo geral, que à medida que o processo de deslenhificação decorre, a estrutura da lenhina residual sofre um decréscimo do teor de grupos hidroxilo alifáticos (atribuído, em parte, à perda do grupo hidroxilo γ da cadeia lateral em forma de formaldeído [82] e à eliminação do grupo hidroxilo α que antecede a clivagem da ligação β -O-4), um aumento do teor de grupos hidroxilo fenólicos que é coerente com a diminuição da quantidade de estruturas do tipo β -O-4, um aumento da quantidade de grupos ácidos carboxílicos, bem como um aumento da quantidade de estruturas condensadas [89,98,99]. O aumento das estruturas condensadas ao longo do cozimento deve-se, não só, à ocorrência de reacções de condensação entre fragmentos do polímero, como também ao enriquecimento da lenhina nestas estruturas, pelo facto destas serem, de uma forma geral, resistentes ao cozimento [100]. Por fim, as reacções de desmetilação são responsáveis pela diminuição da quantidade de grupos metoxilo e aumento da quantidade de estruturas do tipo catecol na lenhina residual [100].

1.2.3.2 Reacções e comportamento dos principais polissacarídeos

Durante o cozimento *kraft* é removida cerca de 10% a 15% da celulose inicialmente presente na madeira [101]. As hemiceluloses, devido ao carácter amorfo e baixo grau de polimerização, são degradadas em maior extensão. Por exemplo, durante o cozimento *kraft* de bétula são removidas cerca de 50% das xilanas inicialmente presentes na madeira, enquanto que as glucomananas são removidas quase na totalidade [102]. As reacções dos polissacarídeos durante o cozimento *kraft* incluem clivagem das ligações glicosídicas terminais (reacções de *peeling*), reacções de bloqueio ou *stopping*, despolimerização por hidrólise alcalina das ligações glicosídicas e hidrólise alcalina dos grupos acetilo. Em adição a estes processos químicos também podem

ocorrer outros físicos, tais como a dissolução e reprecipitação dos polissacarídeos. As reacções dos polissacarídeos apenas envolvem o ião hidróxido, sendo independentes da concentração de HS^- no licor [56,103].

A hidrólise dos grupos acetilo que se encontram, maioritariamente, ligados às hemiceluloses ocorre mais intensamente durante a fase inicial do cozimento, pois as ligações éster são muito susceptíveis ao ataque alcalino [101]. Os grupos acetilo constituem cerca de 1% a 2% da massa de madeira a.s no caso das madeiras resinosas e cerca de 3% a 5% nas folhosas (para o *E. globulus* esse valor é 3,5% [21]) e, como tal, esta reacção é significativa para a perda total de rendimento durante o processo de cozimento [102,104].

Para além dos fenómenos de dissolução directa dos polissacarídeos de baixo peso molecular, a reacção de *peeling* alcalino também é responsável por parte da perda de hemiceluloses durante a fase inicial do cozimento. O esquema simplificado da reacção de *peeling*, que ocorre para temperaturas superiores a 100°C [80], encontra-se na parte I da Figura 17.

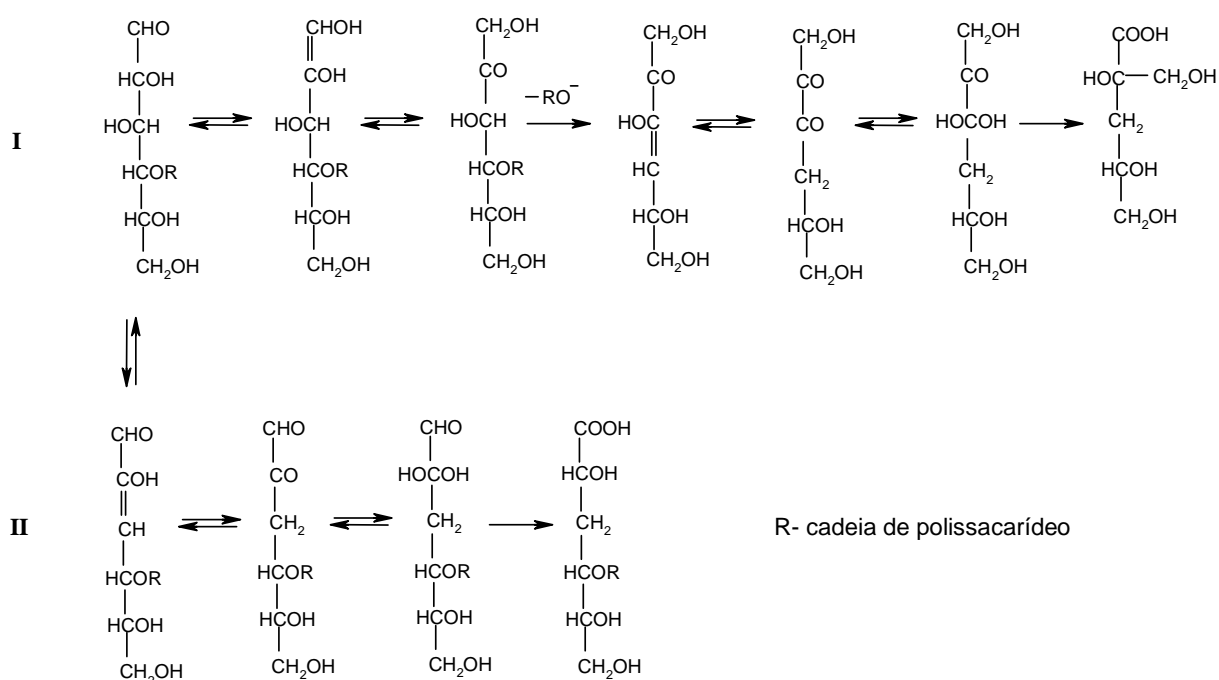


Figura 17: Reacções dos polissacarídeos durante o cozimento *kraft* [7]:

I – Reacção de *peeling* alcalino;

II – Reacção de bloqueio ou *stopping*.

A reacção de *peeling* inicia-se com a enolização do grupo carbonilo da unidade terminal do polissacarídeo em causa, seguida da isomerização para a configuração β -alcoxicarbonilo. Esta configuração é muito sensível ao reagente alcalino, sofrendo uma decomposição rápida seguida da

quebra da ligação glicosídica com consequente remoção da unidade terminal. A cadeia remanescente do polissacarídeo contém outro grupo terminal redutor que pode ser removido de forma idêntica. Esta reacção de propagação apenas é interrompida quando ocorre um mecanismo competitivo que transforma a unidade terminal redutora em ácido metassacárico que é estável ao ataque alcalino [7,80]. Os monómeros que abandonam a cadeia polissacarídica originam ácidos isossacáricos e outros hidróxiácidos que se formam através de diferentes rearranjos das espécies químicas intervenientes na reacção [105].

A principal hemicelulose da madeira de resinosas, a galactoglucomanana, é muito susceptível à acção do reagente alcalino, estimando-se que cerca de 75% da quantidade total deste polissacarídeo na madeira seja removida durante a fase inicial do cozimento *kraft* [101]. Embora numa primeira etapa, até aproximadamente 100°C, a dissolução directa seja responsável pela remoção desta hemicelulose, para temperaturas superiores a 100°C as reacções de *peeling* primário tornam-se no mecanismo dominante de degradação deste tipo de cadeia [101].

A xilana, principal hemicelulose da madeira de folhosas, apresenta, por sua vez, uma resistência elevada à reacção de *peeling* que pode ser explicada por algumas das suas características estruturais. A existência na cadeia desta hemicelulose de unidades de xilose substituídas por MeGlucA retarda, pelo menos em parte, as reacções de *peeling* primário [106,107]. Outra característica estrutural das xilanas das folhosas que as tornam menos susceptíveis à reacção de *peeling* primário reside na existência do resíduo de ácido galacturónico na sequência terminal das cadeias [107,108].

Durante o cozimento *kraft*, também ocorre remoção de celulose através de reacções de *peeling* primário que se iniciam por volta dos 120°C a 130°C e que ocorrem, provavelmente, nas zonas mais amorfas do polímero.

A estabilização dos grupos terminais dos polissacarídeos pode ser atribuída à própria estrutura dos polissacarídeos, que tornam estas unidades terminais inacessíveis ao reagente alcalino (inibição física) ou ao rearranjo espontâneo das unidades terminais, com a adopção de uma configuração estável em meio alcalino (inibição química). A inibição física é importante no caso da celulose onde a existência de zonas altamente cristalinas não permite a penetração dos reagentes [109]. No caso das hemiceluloses, devido à sua estrutura amorfa, apenas a inibição química através de uma reacção de bloqueio é relevante [56].

Para temperaturas elevadas, os polissacarídeos tornam-se susceptíveis à hidrólise alcalina aleatória das ligações glicosídicas cujo esquema simplificado é apresentado na Figura 18. Esta reacção inicia-se com a ionização do grupo hidroxilo em C-2, seguindo-se a quebra da ligação

glicosídica por eliminação do grupo alcóxilo [17]. Como consequência desta reacção, surgem novos grupos terminais redutores nas cadeias poliméricas que ficam sujeitos às reacções de *peeling*, designadas por *peeling* secundário. Estes dois mecanismos resultam na redução do grau de polimerização dos polissacarídeos. No caso da celulose, a diminuição do grau de polimerização das cadeias é reflectido directamente na perda de viscosidade e, consequentemente, numa eventual perda das propriedades de resistência da pasta obtida. A diminuição do grau de polimerização das hemiceluloses, por outro lado, pode tornar as cadeias suficientemente pequenas de modo a torná-las solúveis no meio alcalino [7].

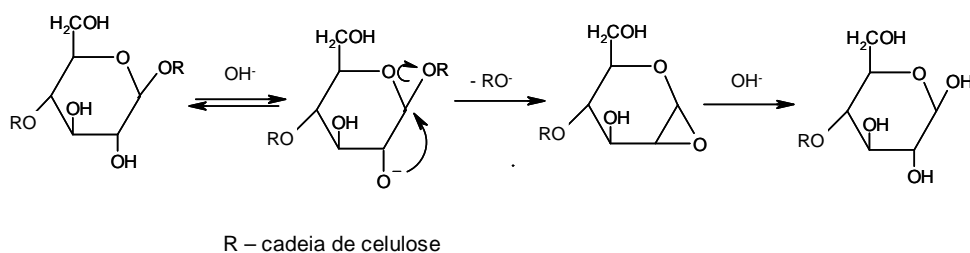


Figura 18: Reacção de hidrólise alcalina da ligação glicosídica [17].

Durante o cozimento *kraft* ocorre a transformação do ácido 4-*O*-metilglucurónico, existente nas cadeias de xilanas, em ácido hexenurónico, HexA, com produção de metanol (*vide* Figura 19) [75,110,111]. Os mecanismos e condições de formação do ácido hexenurónico são uma temática bastante abordada na literatura, devido ao facto destes grupos ácidos, por um lado, contribuírem para o índice kappa da pasta [112-118] e, por outro, apresentarem elevada reactividade com os reagentes de branqueamento electrofílicos, tais como o dióxido de cloro, o ozono e os perácidos, levando a um maior consumo destes [119,120]. Adicionalmente, nalguns estágios oxidativos do branqueamento (principalmente com ozono), o ácido hexenurónico dá origem à formação de oxalato que potencia os problemas ao nível dos depósitos no equipamento [121,122]. Para além destes efeitos nefastos, a presença do HexA na pasta branca contribui significativamente para o processo de reversão da pasta [117,123,124] e possui uma afinidade muito elevada para os metais de transição [125].

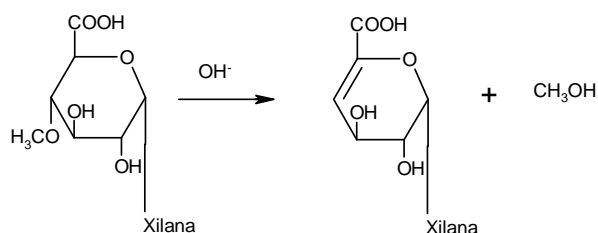


Figura 19: Formação do ácido hexenurónico no cozimento *kraft* [7].

A carga alcalina efectiva, o tempo e a temperatura do cozimento constituem as variáveis do processo que determinam a quantidade de ácido hexenurónico na pasta crua [118,126,127]. Por outro lado, o índice de sulfureto do licor de cozimento não possui influência na quantidade destes grupos ácidos na pasta [127]. Durante o cozimento decorrem, simultaneamente, a reacção de formação de HexA e reacções que resultam na diminuição do teor deste ácido na pasta, incluindo a dissolução das xilanas no licor e a própria clivagem do HexA das cadeias de xilanas [65,126]. Verifica-se que o aumento da carga alcalina efectiva, do tempo e da temperatura do cozimento resultam, por um lado, no aumento da velocidade de formação de HexA, mas por outro também aumentam a velocidade das reacções que levam à redução destes grupos ácidos da pasta. Em cozimentos longos, característicos das madeiras resinosas, a competição entre estes efeitos opostos resulta na existência de um máximo na quantidade de HexA na pasta ao longo do cozimento [65,75,128]. Vários estudos com folhosas têm revelado, todavia, que a quantidade de HexA na pasta desta madeira aumenta continuamente ao longo do cozimento [126,129]. Este comportamento, também observado com o *E. globulus*, poderá estar relacionado com as condições de cozimento mais suaves permitidas por estas madeiras (menores cargas alcalinas efectivas e/ou menores tempos de reacção) que não permitem que os mecanismos de degradação do HexA se sobreponham ao mecanismo de formação deste ácido [130]. De facto, Simão *et al.* [127] constataram que, para a madeira de *E. globulus*, a diminuição da quantidade de HexA na pasta crua apenas ocorre em cozimentos *kraft* efectuados com temperaturas e cargas alcalinas efectivas elevadas (valores superiores a 20% como Na₂O) e valores de lenhina residual na pasta inferior a 2% (correspondentes à fase residual do cozimento). Estas condições de cozimento mais severas resultam, no entanto, na diminuição do rendimento do processo e na diminuição da qualidade da pasta obtida, não correspondendo às condições seleccionadas na prática industrial que visam a maximização desses dois parâmetros. Monrroy *et al.* [116] num estudo efectuado com *E. globulus* do Chile reiteram as conclusões obtidas para o eucalipto nacional.

As cinéticas de formação e degradação do HexA durante o cozimento *kraft* de madeiras folhosas, conjugadas com o facto destas madeiras apresentarem um maior teor de xilanas na sua composição química, têm por consequência um maior teor de ácido hexenurónico nas pastas dessas madeiras, relativamente ao existente nas pastas cruas de madeiras resinosas com igual IK. Atendendo ao efeito nefasto que estes grupos ácidos têm no desenvolvimento de brancura das pastas, a monitorização da quantidade de HexA nas pastas cruas de folhosas pode ser uma prática vantajosa, no sentido de otimizar os processos de branqueamento dessas pastas.

A dissolução dos polissacarídeos depende da alcalinidade do licor e, como tal, se o pH do licor for suficientemente baixo as cadeias poliméricas dissolvidas não degradadas podem ser depositadas na superfície das fibras. Este processo é particularmente importante no caso das

xilanas, como evidenciam os estudos que revelam a presença de quantidades significativas de xilanas na forma de oligo- ou polissacarídeos no licor negro [131,132]. Por outro lado, a precipitação das glucomananas na superfície da matriz fibrosa é pouco provável, devido ao facto destas hemiceluloses se encontrarem muito degradadas no licor negro [132,133].

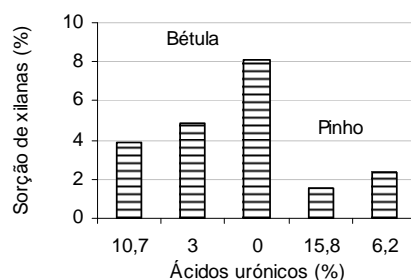


Figura 20: Influência do teor de ácidos urónicos na precipitação das xilanas dissolvidas na superfície das fibras. Adaptado de [134].

A estrutura dos polissacarídeos, nomeadamente o grau de substituição de ácidos urónicos nas xilanas, desempenha um papel importante no processo de precipitação das hemiceluloses nas fibras [134,135]. Como se observa na Figura 20, quanto menor é o grau de substituição da xilana, maior é a facilidade com que esta é adsorvida na superfície das fibras [134]. O carácter hidrofílico dos ácidos urónicos é apontado como responsável por este comportamento pois, para além de aumentar a solubilidade destas moléculas [134], também não permite que haja máximo de interacção inter-molecular.

Uma vez que tanto a concentração de ácidos urónicos na xilana, como o pH do licor diminuem ao longo do cozimento é de esperar que seja no fim deste que o processo de precipitação ocorra em maior extensão. Segundo Hansson, o passo limitante do processo de adsorção reside no transporte feito por difusão das moléculas das hemiceluloses do seio do licor para a superfície da fibra. O transporte difusional é um fenómeno lento e, como tal, é conveniente que na fase final do cozimento a concentrações alcalina efectiva se mantenha baixa durante algum tempo (são aconselhados pelo menos 40 minutos), de modo a que possa ocorrer a precipitação das xilanas [136]. O processo de precipitação das xilanas dissolvidas no licor negro pode contribuir para o aumento do rendimento do processo do cozimento, principalmente, se a madeira for bastante rica em xilanas, tal como acontece com a madeira de bétula. Contudo, para outras madeiras folhosas, cuja composição química não seja tão rica neste tipo de hemiceluloses, o aumento de rendimento atribuído ao processo de precipitação das xilanas pode ser pouco significativo. De salientar ainda que, embora benéfica para o aumento do rendimento do processo, a precipitação das xilanas na

superfície das fibras pode constituir uma barreira impeditiva para a difusão da lenhina residual existente no interior das fibras durante os processos de branqueamento subsequentes [137].

1.2.4 Fases do cozimento *kraft*

O estudo da cinética da deslenhificação durante o cozimento *kraft* tem sido tema de inúmeros trabalhos científicos, a maioria dos quais realizados com madeiras resinosas. O principal objectivo destes estudos consiste no aprofundamento do conhecimento do processo de forma a poder torná-lo mais selectivo, tendo sido o conceito de cozimento modificado estruturado a partir de alguns destes trabalhos. As grandes diferenças de composição química entre as madeiras resinosas e folhosas tornam distinto o seu comportamento durante o processo de cozimento e, como tal, os resultados obtidos para as madeiras resinosas nem sempre podem ser extrapolados para as folhosas. Para além disto, os vários estudos cinéticos são muitas vezes contraditórios devido, não só, aos métodos experimentais envolvidos, mas também à natureza heterogénea e complexa do sistema reaccional e à alteração contínua da composição do licor ao longo do cozimento.

O processo de cozimento *kraft* pode ser dividido em três fases (fase inicial, fase principal e fase residual) consoante a velocidade de dissolução da lenhina (*vide* Figura 21) [56]. O consumo da carga alcalina efectiva nas três fases do cozimento também é igualmente diferenciado [138].

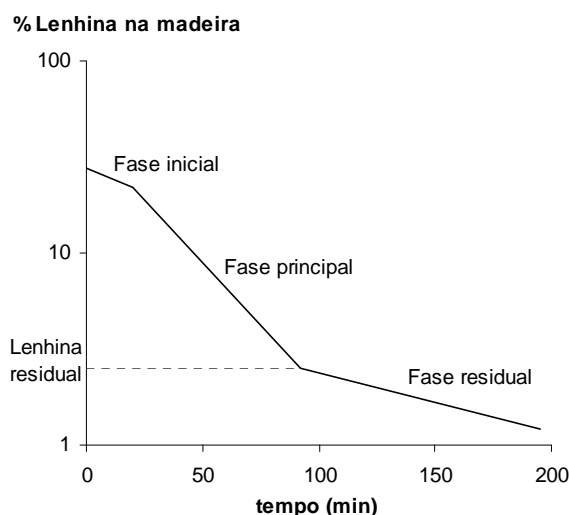


Figura 21: Fases do cozimento *kraft*. A quantidade de lenhina residual é definida como a quantidade de lenhina no ponto de transição entre a fase principal e a fase residual do cozimento *kraft*. Adaptado de [139].

A fase inicial da deslenhificação envolve a impregnação das aparas com o licor de cozimento. Esta fase é caracterizada por um rápido consumo da carga alcalina efectiva estimando-se que, nesta etapa inicial do cozimento *kraft* de *E. globulus*, seja consumida cerca de 54% a 60%

da carga total aplicada [138]. O elevado consumo de iões OH^- durante a fase inicial deve-se à saponificação dos grupos acetilo das hemiceluloses, neutralização da maioria dos componentes extractáveis, reacção com a lenhina mais reactiva, dissolução de polissacarídeos de baixo peso molecular e neutralização dos ácidos orgânicos formados nas reacções de degradação dos polissacarídeos [140].

Durante a fase inicial, dependendo do tipo de madeira usado, é dissolvida entre 20% a 25% da lenhina total presente inicialmente na madeira [80]. Para a madeira de *E. globulus* foi demonstrado que a lenhina removida durante esta fase do cozimento apresenta um grau de condensação elevado [141]. Foi ainda sugerido por alguns autores que, no caso da madeira de eucalipto, a lenhina removida nesta fase é predominantemente do tipo guaiacilo e *p*-hidroxifenilo [24,93,141,142]. Uma das justificações para o tipo de lenhina removida nesta fase do processo pode basear-se na topoquímica da deslenhificação de madeiras folhosas. Durante a fase inicial do cozimento destas madeiras os reagentes penetram e actuam principalmente nas paredes dos vasos que são células ricas em unidades G e H da lenhina (*vide* Tabela 1), bem como na lamela média das fibras que é uma zona rica em lenhina altamente condensada, rica em unidades H [143]. Outra explicação possível centra-se no facto das unidades G das madeiras folhosas possuírem um maior número de grupos fenólicos livres que as unidades S [144], sendo, por isso, sugerido que as unidades G se encontram mais envolvidas em estruturas com grupo fenólico livre contendo ligações do tipo éter α -arilo [24]. Uma vez que, como se verá mais adiante, a clivagem destas ligações é característica da fase inicial do cozimento é possível que as unidades G da lenhina se dissolvam numa etapa mais precoce do cozimento *kraft*.

A fase principal do cozimento é caracterizada pela degradação e remoção da lenhina altamente polimerizada das fibras e pela diminuição do consumo da carga alcalina efectiva, relativamente à fase inicial [138]. Durante esta fase do cozimento de eucalipto, a lenhina removida da madeira é predominantemente do tipo S, resultante do processo de deslenhificação da parede secundária das fibras (*vide* Tabela 1) [141,142]. A fase principal do cozimento é a mais selectiva, pois é durante este período que a quantidade de lenhina removida por quantidade de polissacarídeos removidos é maior, embora se verifique uma diminuição do grau de polimerização de celulose durante esta etapa do processo [56].

Geralmente, a fase residual do cozimento inicia-se quando a madeira atinge um grau de deslenhificação entre 92% e 94% [145]. A estrutura da lenhina residual apresenta um padrão mais condensado, bem como uma menor quantidade de ligações éter aril-alquílico, relativamente à lenhina na madeira nativa e, como tal, a remoção deste tipo de lenhina durante a fase final do cozimento é muito lenta [81,146]. Adicionalmente, a existência de ligações covalentes estáveis

entre a lenhina residual e os polissacarídeos na matriz fibrosa também contribui para a diminuta velocidade de deslenhificação nesta fase do processo [36,147].

Segundo Chiang e Yu [146] para uma gama de temperaturas entre 150°C e 175°C, a velocidade de remoção da lenhina residual de uma madeira de resinosa é cerca de 15 a 20 vezes inferior à velocidade de deslenhificação durante a fase principal do cozimento *kraft*. Durante a fase residual verifica-se o aumento da velocidade de degradação e remoção dos polissacarídeos relativamente à fase principal do cozimento e, como tal, esta fase é caracterizada por uma baixa selectividade associada a um consumo elevado da carga alcalina efectiva. Na maioria dos processos *kraft* convencionais, o cozimento é interrompido antes da transição da fase principal para a fase residual, de forma a evitar a degradação excessiva das fibras de celulose e a perda significativa de rendimento [145].

Na generalidade dos modelos cinéticos baseados no modelo das três fases desenvolvido por Gustafson *et al.* em 1983 [148], a velocidade de deslenhificação em cada uma das fases do cozimento é descrita por uma reacção de primeira ordem em relação à quantidade de lenhina do tipo da Equação 1 [61,148,149].

$$-dL/dt = A_L e^{(-Ea/RT)} [OH^-]^{a1} [HS^-]^{b1} L \quad \text{Equação 1}$$

onde L é a quantidade de lenhina na fase sólida após o tempo t, A_L é o factor de frequência, Ea a energia de activação, T a temperatura absoluta, R a constante dos gases perfeitos, enquanto que os expoentes a1 e b1 são os valores das ordens parciais de reacção. Os químicos activos durante o cozimento *kraft* são os iões OH^- e HS^- e, como tal, as concentrações destes iões podem afectar a velocidade de deslenhificação em cada uma das fases. Os expoentes a1 e b1, bem como a energia de activação da reacção de deslenhificação apresentam valores distintos para cada espécie de madeira e para cada uma das fases do cozimento. Na Tabela 5 apresentam-se alguns valores para estes parâmetros encontrados na literatura para o caso do *E. globulus*.

Tabela 5: Valores dos parâmetros da equação da velocidade de deslenhificação para cada fase do cozimento de *E. globulus* [138,150,151].

	a1*	b1*	Ea (kJ/mol)
Fase Inicial	0	0	35,8-40
Fase Principal	0,03-0,15	0,16-0,87	134-105
Fase Residual	0,59-1,7	0	81,7-86,1

*) Com $[OH^-]$ e $[HS^-]$ expressas em mol/L.

As energias de activação encontradas na literatura para a fase inicial do cozimento são, na maioria dos casos, baixas, indicando que a velocidade de deslenhificação nesta fase é essencialmente controlada por difusão [149,150,152,153]. O conhecimento do valor de todos os parâmetros das equações diferenciais que descrevem a velocidade de deslenhificação nas diferentes fases do cozimento não é, contudo, suficiente para descrever todo o processo. De facto, vários autores defendem que as condições nas fases antecedentes do processo condicionam o comportamento da lenhina nas fases subsequentes, além de poderem afectar a quantidade de lenhina residual a remover durante a fase final do cozimento [56,80,149,154]. Este efeito é geralmente designado por “efeito de memória da lenhina” e é consequência do facto de, numa determinada fase do cozimento, poderem ocorrer reacções de degradação da lenhina, sem que haja dissolução da mesma, bem como reacções de condensação entre fragmentos de lenhina dissolvida que poderão originar fenómenos de precipitação da lenhina em fases posteriores [149]. Alguns autores defendem que um aumento da concentração de iões HS^- ou de iões OH^- na fase inicial não afecta a velocidade de deslenhificação nessa fase [152], mas provoca um aumento da velocidade de deslenhificação na fase principal, além de diminuir a quantidade de lenhina residual [154]. Axegård e Wikén [139] concluíram, contudo, que quer a concentração de OH^- na fase inicial ou na fase principal, quer a concentração de HS^- na fase inicial não afectam, significativamente, a quantidade de lenhina residual.

Lindgren e Lindström [155,156] avaliaram a influência das condições da fase principal do cozimento de abeto e de bétula na quantidade de lenhina residual, tendo concluído que essa quantidade é afectada pelas concentrações dos iões OH^- e HS^- , da força iónica do meio reaccional (geralmente medida como a concentração dos iões sódio) e da temperatura da fase principal. Para diversos autores, existe consenso no facto do aumento quer da temperatura, quer da concentração de HS^- na fase principal promover o aumento da velocidade de deslenhificação na fase principal, com consequente diminuição da quantidade de lenhina residual [139,155,156]. Todavia, deve ser ressaltado que o efeito da concentração do ião HS^- na quantidade de lenhina residual é muito menos acentuado na deslenhificação de folhosas do que na deslenhificação de resinosas [155]. Provavelmente este facto é condicionado pela natureza da lenhina da madeira folhosa que, devido ao elevado teor de unidades siringilo, se torna mais reactiva no processo de cozimento *kraft*.

Outros autores também defendem que o aumento da concentração de iões OH^- na fase principal diminui a quantidade de lenhina residual [157,158]. Este facto foi, inclusivamente, demonstrado num trabalho recente realizado com madeira de *E. globulus* [138].

Relativamente à influência da força iónica do meio reaccional na velocidade de deslenhificação da fase principal, é aceite pela maioria dos autores que o aumento deste parâmetro, bem como o aumento da quantidade de lenhina dissolvida, diminuem a velocidade de

deslenhificação nesta fase [154,155,159,160]. O efeito da força iónica do meio reaccional na velocidade de deslenhificação resulta, essencialmente, do facto desta variável de operação influenciar o coeficiente de actividade dos reagentes envolvidos no processo [155].

A velocidade da deslenhificação da fase residual depende da concentração alcalina efectiva e da temperatura, sendo independente da concentração de iões HS^- [81,149]. A presença de lenhina dissolvida no licor na fase final do cozimento, bem como o aumento da força iónica do licor, diminuem a velocidade de deslenhificação nessa fase [154,161]. Teder e Olm [154] demonstraram que o aumento da concentração de iões Na^+ de 0,8 para 1,5 mol/L na fase residual do cozimento *kraft* de uma madeira folhosa resultou numa diminuição, em cerca de 15%, da velocidade de deslenhificação nesta fase.

A velocidade de degradação dos polissacarídeos é independente da concentração de HS^- em qualquer uma das fases, pois este ião apenas reage com as estruturas intermediárias da lenhina [103]. Por outro lado, tanto a concentração do ião OH^- como a temperatura afectam, notoriamente, a velocidade de remoção dos polissacarídeos em cada uma das fases [154]. No modelo cinético das três fases de Gustafson *et al.* [148] desenvolvido para madeira de resinosas, a velocidade de remoção dos polissacarídeos em cada fase foi descrita como uma função linear da velocidade de deslenhificação. Posteriormente, em 1991, este modelo foi refinado por Pu *et al.* [162] que dividiram os polissacarídeos em celulose, C, e hemiceluloses, HC, e consideraram que as velocidades de degradação destes componentes eram independentes da quantidade de lenhina na fase sólida. Os autores consideraram, ainda, que existe uma fracção de polissacarídeos que não é reactiva durante o cozimento *kraft* [162]. Neste modelo cinético, para cada uma das fases do cozimento, as velocidades de degradação da celulose e hemiceluloses são descritas através de equações diferenciais do tipo da Equação 2 e Equação 3, respectivamente [162]. As velocidades de degradação destes componentes nalguns modelos cinéticos existentes para a madeira de *E. globulus* são, igualmente, representadas por equações diferenciais do tipo das Equações 2 e 3 [151,163].

$$-dC/dt = A_C e^{(-E_a2/RT)} [\text{OH}^-]^{a2} C \quad \text{Equação 2}$$

$$d\text{HC}/dt = A_{\text{HC}} e^{(-E_a3/RT)} [\text{OH}^-]^{a3} \text{HC} \quad \text{Equação 3}$$

1.3 ESTRATÉGIAS DE AUMENTO DO RENDIMENTO DO PROCESSO *KRAFT*

O aumento de rendimento do processo de cozimento constitui, actualmente, um dos maiores desafios para a indústria de pasta com vista ao aumento da produção e à maximização do uso racional da madeira, com consequente diminuição do custo específico desta. As modificações ao

processo *kraft* original têm sido feitas de modo a retardar ou evitar as reacções de degradação dos polissacarídeos, aumentar a velocidade da reacção de deslenhificação ou melhorar os fenómenos de transferência de massa, o que permite reduzir o teor de incozidos [164].

Nas últimas décadas tem-se apostado no desenvolvimento de tecnologias de cozimento que têm por base os conceitos associados ao cozimento modificado que se apresentam em detalhe na secção 1.3.2. A força motriz para o desenvolvimento destas estratégias de cozimento baseia-se na diminuição da quantidade residual de lenhina na pasta crua, sem prejuízo para o rendimento do processo ou para a qualidade da pasta obtida. A diminuição da quantidade de lenhina na pasta à entrada do processo de branqueamento tem como principais objectivos a diminuição do consumo de reagentes de branqueamento (e consequente redução dos custos deste processo), bem como a diminuição das taxas de formação de compostos organoclorados e dioxinas (designados genericamente por AOX – *Adsorbable Organic Halogen*) cujas descargas para o meio ambiente são muito restritivas. No entanto, como a estas tecnologias estão associados custos de investimento muito elevados, o uso de aditivos tem-se revelado uma estratégia mais simples e prática de alcançar resultados satisfatórios na diminuição da quantidade de lenhina na pasta crua. A grande parte destes aditivos promove o aumento da retenção dos polissacarídeos na matriz fibrosa, tornando assim possível o prolongamento do cozimento até níveis de deslenhificação da pasta mais elevados. Alguns dos aditivos mais comumente usados na indústria de pasta são apresentados na secção 1.3.1. A interrupção do cozimento *kraft* para valores de IK elevados e posterior deslenhificação com oxigénio constitui outra estratégia para o aumento do rendimento total do processo de deslenhificação e redução do teor de lenhina na pasta à entrada do branqueamento. Esta estratégia para o aumento de rendimento é abordada na secção 1.3.3.

1.3.1 Uso de Aditivos

Hartler [165] estudou pela primeira vez, em 1959, o efeito da adição de borohidreto de sódio, NaBH_4 , ao cozimento *kraft* de pinho. Este composto actua como agente redutor das unidades terminais dos polissacarídeos, convertendo os grupos carbonilo das unidades terminais em grupos hidroxilo. Esta conversão minimiza a perda do material polissacárido pelas reacções de *peeling* e conduz a aumentos de rendimento total bastante significativos. Nas madeiras de resinosas, o aumento de rendimento conducente da aplicação deste aditivo deve-se, principalmente, a uma maior retenção de glucomananas na pasta [101]. A maioria dos estudos indica que a retenção de xilanas na pasta diminui com a adição de NaBH_4 , o que se deve, provavelmente, a uma maior concentração alcalina efectiva ao longo de todo o cozimento resultante de um menor consumo de iões OH^- nas reacções de neutralização dos produtos da reacção de degradação dos polissacarídeos

[56]. No entanto, a adição de 2% de NaBH_4 ao cozimento *kraft* de bétula efectuado com ajuste da concentração alcalina efectiva, para obter um grau de deslenhificação da pasta semelhante ao obtido num cozimento *kraft* convencional no mesmo tempo de cozimento, conduziu a um aumento do rendimento em cerca de 6 pontos percentuais (base madeira a.s.) e a uma diminuição da carga alcalina activa em cerca de 17% [166]. Apesar da adição do borohidreto de sódio conduzir a ganhos significativos de rendimento, o elevado custo deste composto restringiu a sua aplicação a nível industrial [164].

A procura de aditivos para melhorar a selectividade do cozimento à soda levou a que Bach e Fiehn em 1972 [164] descobrissem um composto derivado da antraquinona (sulfonato 2-mono-antraquinona, AMS) cuja adição, mesmo em pequenas quantidades, resultou no aumento da velocidade de deslenhificação e do rendimento do processo. A partir dessa altura, mais de 300 compostos derivados da antraquinona foram avaliados no seu desempenho no cozimento *kraft* até que, no final década de 70, Holton [167] verificou que a antraquinona (não modificada) era um aditivo bastante efectivo no aumento da selectividade do cozimento. O efeito deste aditivo no cozimento *kraft* será discutido com maior detalhe na secção 1.3.1.1

Na literatura, os estudos referentes à adição de polissulfuretos, $\text{Na}_2\text{S}_{x+1}$, ao cozimento alcalino datam do início da década de 50 do século XX [168]. Contudo, só em 1963, Alfredsson *et al.* [169] demonstraram que o efeito dos polissulfuretos, PS, no aumento de rendimento do processo se deve à reacção do aditivo com os grupos terminais dos polissacarídeos, minimizando a degradação destes por reacções de *peeling*. Os resultados obtidos com este aditivo encontram paralelo com os obtidos com a adição de NaBH_4 e antraquinona já que todos estes aditivos possuem o mesmo efeito de estabilização dos polissacarídeos. O efeito do uso deste aditivo no cozimento *kraft* é apresentado de forma mais aprofundada na secção 1.3.1.2.

Os tensoactivos também têm sido testados como aditivos ao cozimento *kraft*, já que este tipo de compostos podem melhorar as condições de penetração do licor nas aparas e assim aumentar a uniformidade do cozimento. O efeito da adição deste tipo de compostos no desempenho do cozimento *kraft* será é apresentado com algum detalhe na secção 1.3.1.3.

Nas últimas três décadas surgiu um interesse renovado na aplicação de solventes orgânicos ao cozimento, para além do processo *Organosolv* puro que surgiu nos anos 30. As tecnologias de cozimentos alcalinos mais recentes que recorrem ao uso de solventes orgânicos também envolvem a adição de antraquinona. O process ASAM (*Alkaline Sulfite, Anthraquinone, Methanol*) usa metanol e sulfito na composição do licor de cozimento e dá origem a pastas com propriedades de resistência semelhantes às pastas *kraft*, mas com branqueabilidades mais elevadas [74,170-172].

Outro processo designado por IDE (*Impregnation, Depolymerization, Extraction Pulping*), para além da AQ, usa etanol na composição do licor [173,174].

A adição de solventes como reforço do processo de cozimento *kraft* tornou-se numa das formas de aumentar a velocidade de deslenhificação e selectividade do processo, mas a literatura acerca desta temática ainda é escassa. A adição de solventes orgânicos ao cozimento *kraft* é abordada com algum detalhe na secção 1.3.1.4.

1.3.1.1 Antraquinona

A antraquinona, AQ, é um catalisador redox bastante eficaz no processo de cozimento alcalino da madeira. Este aditivo é estável nas condições de temperatura e pH que prevalecem durante o cozimento *kraft* e, nas gamas em que é usado, os índices de toxicidade são pouco significativos [175].

A aplicação de AQ ao cozimento *kraft* pode ter dois objectivos distintos. Por um lado, a adição de AQ permite atingir um determinado grau de deslenhificação da pasta num menor tempo de cozimento e/ou usando uma menor carga alcalina efectiva, o que se reflecte, indubitavelmente, num aumento da selectividade da deslenhificação e, consequentemente, num aumento do rendimento do processo. A aplicação de AQ ao cozimento *kraft* com o objectivo de aumentar o rendimento do processo é usada nos países onde o custo da madeira é especialmente elevado, como é o caso do Japão onde a madeira usada para produção de pasta é importada quase na totalidade [175]. Recentemente, também se tem assistido a uma procura crescente deste aditivo no Brasil [176]. Por outro lado, a adição de AQ ao cozimento pode ser efectuada perspectivando a resolução de algumas questões ambientais que incluem a qualidade dos efluentes do branqueamento e a diminuição das emissões de compostos TRS, problemáticos ao nível do odor e da emissão de enxofre das unidades industriais [175]. A adição de AQ ao cozimento *kraft* conduz à diminuição do IK da pasta, sem prejuízo para o rendimento do processo, o que se reflecte na diminuição da carga orgânica dos efluentes do branqueamento. A redução das emissões de compostos TRS, por sua vez, pode ser conseguida através da diminuição do IS do licor compensada com a adição de AQ [177]. Note-se, ainda, que a redução do tempo de cozimento *kraft* devido à adição de AQ promove, por si só, uma redução na emissão de compostos TRS, já que a velocidade de formação destes compostos aumenta com o grau de deslenhificação da matriz fibrosa [177,178].

A acção da AQ no aumento da selectividade do processo envolve a oxidação dos grupos aldeído terminais dos polissacarídeos a ácidos aldónicos, prevenindo a degradação dos polissacarídeos através das reacções de *peeling* [179]. Nesta reacção a AQ reduz-se

simultaneamente a antrahidroquinona, AHQ, que, por sua vez, acelera as reacções de deslenhificação. A AHQ actua na clivagem das ligações éter da lenhina, especialmente nas ligações β -arilo das unidades com grupo fenólico livre, cujo mecanismo simplificado é apresentado na Figura 22 [80,180].

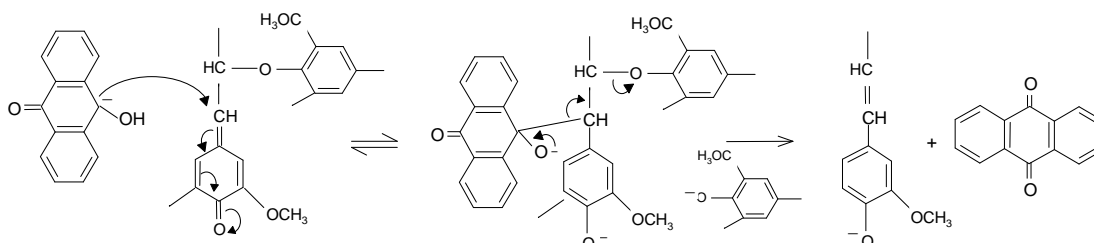


Figura 22: Clivagem da ligação β -O-4 da lenhina pela AHQ em estruturas com o grupo fenólico livre [80].

Após reacção com a lenhina, a AHQ é novamente oxidada a AQ, completando-se um ciclo de oxidação-redução do composto, apresentado de forma simples na Figura 23. Este ciclo redox é responsável pelas diminutas quantidades de composto a usar no cozimento *kraft*, com efeitos significativos ao nível do aumento do rendimento e do aumento da velocidade de deslenhificação [175]. As dosagens típicas de AQ são da ordem dos 0,05-0,10% (base madeira a.s.), sendo os valores mais baixos da gama aplicados aos cozimentos das madeiras folhosas e os mais altos aos cozimentos das resinosas [175].

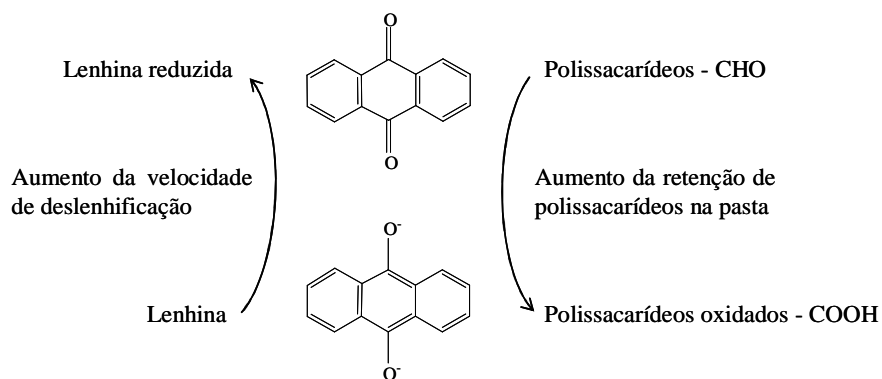


Figura 23: Acção catalítica da AQ durante o cozimento. Adaptado de [179].

Uma vez que a AQ é insolúvel em soluções alcalinas, a eficácia deste aditivo durante o cozimento *kraft* está bastante limitada por fenómenos de transferência de massa. Samp e Li [181] propuseram uma explicação acerca da actividade catalítica da AQ durante o cozimento *kraft*, suportada nos dados experimentais obtidos por Fleming *et al.* [182]. Segundo os primeiros autores, as partículas de AQ, que se encontram inicialmente em suspensão no licor de cozimento, reagem com os polissacarídeos dissolvidos e são transformadas em AHQ. A AHQ, por ser solúvel no licor de cozimento, pode então difundir-se para o interior das aparas onde reage com a lenhina,

oxidando-se a AQ. Uma vez que a AQ é insolúvel no meio alcalino, estas partículas ficam retidas na matriz sólida até que os terminais redutores dos polissacarídeos da parede celular a reduzam novamente a AHQ.

Neste ponto deve salientar-se que o mecanismo da acção da AQ no aumento da retenção dos polissacarídeos na fase sólida, por via da estabilização dos mesmos, é aceite pela maioria da comunidade científica. Contudo, existe um estudo de revisão efectuado por Vuorinen que indica que a introdução de grupos aldónicos nos polissacarídeos da parede celular das fibras é apenas marginal. Segundo este autor, a AQ reage principalmente com os intermediários monoméricos que são formados durante as reacções de degradação dos polissacarídeos e, portanto, o aumento de rendimento obtido com este aditivo é, maioritariamente, atribuído ao aumento da velocidade de deslenhificação [183].

A eficácia da AQ diminui na fase final do cozimento quando os fragmentos de lenhina são difundidos para a fase líquida e os ciclos redox do aditivo passam a ocorrer nesta fase, ao invés de ocorrerem na fase sólida (*vide* Figura 24) [184]. Os resultados da Figura 24 também mostram que a eficácia da AQ diminui à medida que o IS do licor branco aumenta. Este efeito poderá ser atribuído ao facto de um maior IS traduzir uma maior quantidade de iões HS^- que competem com a AHQ na clivagem das ligações $\beta\text{-O-4}$ da lenhina.

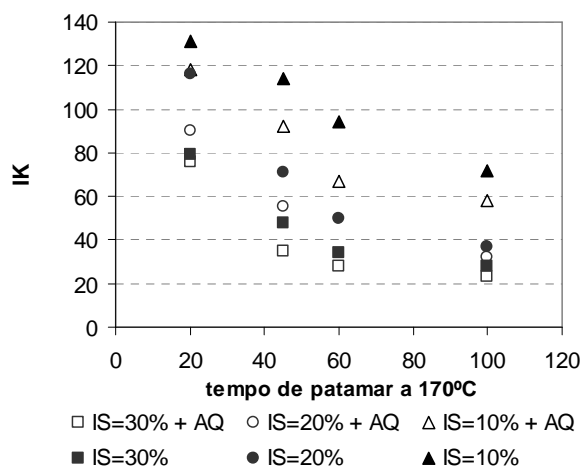


Figura 24: Efeito da AQ e do IS na deslenhificação de uma folhosa durante o cozimento *kraft* (carga de AQ=0,05% e AA=16%). Adaptado de [184].

No final do cozimento a maior parte da AQ adicionada encontra-se ligada a estruturas de lenhina dissolvida no licor negro [185]. Apenas cerca de 10% a 25% da quantidade inicial de AQ se encontra livre no licor negro, possuindo ainda efeito catalítico quando este licor é novamente reciclado para o cozimento. Uma pequena quantidade de AQ fica retida na fibra na forma original ou na forma combinada com lenhina residual.

De forma a colmatar as dificuldades associadas à transferência de massa da AQ para o interior das aparas, Dutta e Biermann [186] estudaram a adição ao cozimento *kraft* de uma forma solúvel da AQ, como é o caso do 1,4-dihidro-9,10-dihidroxiantraceno (DDA), que é facilmente dispersável no meio alcalino. Esta solução ultrapassa a exigência da redução da AQ pelos polissacarídeos dissolvidos no licor, de modo a que a AHQ possa ser difundida para o interior das aparas e reagir com a lenhina. Os resultados obtidos pelos autores mostraram que o DDA é mais efectivo que a AQ no aumento do rendimento do processo. O perfil de temperatura dos cozimentos realizados pelos autores envolveu uma subida de temperatura até ao valor máximo muito rápida, fazendo-se o pré-aquecimento do licor antes deste ser colocado em contacto com as aparas [186]. Pode prever-se, portanto, que este resultado se deveu a um tempo de subida de temperatura demasiado curto, que não permitiu a redução da AQ para a sua forma solúvel durante essa fase do processo. A difusão da AHQ para o interior das aparas apenas terá ocorrido no tempo de patamar à temperatura máxima, altura em que o efeito catalítico do aditivo já não foi determinante para o aumento do rendimento do processo. Resultados semelhantes foram obtidos por Nomura e Nakamura [187], cujo trabalho desenvolvido também envolveu a realização de cozimentos *kraft* com períodos de aquecimento muito pequenos. Desta forma se conclui que a adição de formas solúveis de AQ pode ter um efeito bastante positivo no caso dos processos de cozimento que envolvam fases de aquecimento muito curtas, que limitam os fenómenos associados à transferência de massa de AQ para o interior da matriz sólida das aparas, como é o caso dos cozimentos em fase de vapor que recorrem ao uso de vapor directo para o aquecimento do sistema.

Alguns trabalhos da literatura sugerem que a aplicação de AQ nos cozimentos descontínuos com tecnologias mais actuais, como é o caso do RDH e *SuperBatch*, é menos efectiva do que no caso dos cozimentos *kraft* convencionais [188,189]. Uma explicação para este resultado baseia-se no facto do uso de licor negro na fase inicial dos cozimentos modificados, como fonte adicional de alcalinidade efectiva e de iões HS^- , dificultar o processo de difusão da AQ para os sítios activos da reacção com a lenhina. De facto, a existência de lenhina dissolvida no meio reaccional em quantidades muito superiores às encontradas nos cozimentos convencionais proporciona a ocorrência dos ciclos redox do aditivo no seio do licor, limitando a quantidade de AHQ que se difunde para o interior das aparas.

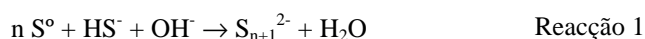
A baixa solubilidade da AQ em soluções alcalinas conduz à formação de depósitos desta substância no equipamento, nomeadamente nos evaporadores e permutadores de calor, constituindo uma das maiores desvantagens operacionais associadas ao uso deste aditivo no processo de cozimento [190]. Para além deste aspecto, outros inconvenientes associados ao uso deste aditivo

prendem-se, não só, com o seu elevado custo, mas também com o seu impacto negativo na branqueabilidade das pastas [191].

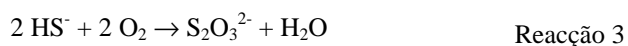
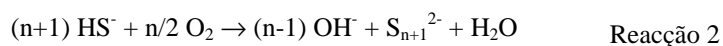
1.3.1.2 Polissulfuretos

A adição de polissulfuretos, PS, ao cozimento *kraft* apresenta um mecanismo de protecção dos polissacarídeos à reacção de *peeling* similar ao exibido pela AQ, pois também promove a oxidação dos terminais redutores das cadeias polissacarídicas [192].

A forma mais simples de gerar polissulfuretos, Na_2S_x com x a variar entre 2 e 5, consiste na adição de enxofre elementar ao licor de cozimento, dando origem ao licor laranja (*vide* Reacção 1) [193].



Esta técnica de geração de PS nunca foi, contudo, bem aceite pela comunidade industrial que sempre associou o aumento da quantidade total de enxofre não só ao aumento das emissões gasosas de TRS e SO_2 , como também a uma maior frequência dos problemas de corrosão no equipamento. A introdução de PS na indústria de pasta apenas ocorreu após terem sido desenvolvidas tecnologias de geração destes compostos baseadas na oxidação catalítica parcial do sulfureto presente no licor branco ou no licor verde (*vide* Reacção 2) [193]. A necessidade de recorrer a processos catalíticos decorreu do facto da oxidação do Na_2S ser uma reacção muito lenta que origina, principalmente, a formação de tiosulfato (*vide* Reacção 3).



As tecnologias de geração de PS já implementadas a nível industrial usam como catalisadores da reacção carbono activado (processo *Moxy* e processo *Chioda*) ou óxido de manganês (processo *Paprilox* e processo *Quantum*) [194,195]. As maiores desvantagens associadas aos processos catalíticos centram-se na elevada carga de tiosulfato produzida e no facto destas tecnologias produzirem PS em concentrações relativamente baixas. Mais recentemente, foram desenvolvidos outros métodos, como a electrólise do licor branco [196] e a gaseificação do licor negro [197], adequados à geração de PS em concentrações mais elevadas ($> 10 \text{ g/L}$).

O aumento de rendimento proporcionado pela adição de PS ao cozimento de madeiras resinosas deve-se, principalmente, a uma maior retenção de glucomananas [198,199,200], enquanto que no caso das folhosas esse aumento se deve a uma maior retenção de xilanas e também de celulose. A adição de PS é mais efectiva no aumento de rendimento das madeiras resinosas do que

nas folhosas, o que está relacionado com o facto das glucomananas serem muito mais susceptíveis que as xilanas às reacções de *peeling* primário que ocorrem na fase inicial do cozimento.

Colodette *et al.* [201] mostraram que a adição de polissulfuretos (9 g/L) ao cozimento *kraft* de madeira de eucalipto resultou num aumento de rendimento de 2,1% (para IK~17), enquanto que para a madeira de pinho o ganho de rendimento foi de 4,2% (para IK~27). Estes autores mostraram ainda que, mantendo o IS e a carga alcalina activa constantes, o efeito dos PS ao nível da retenção de polissacarídeos na madeira é proporcional à carga de aditivo usada (*vide* Figura 25) [201]. Outros autores reiteram o efeito proporcional da carga de PS no aumento do rendimento do cozimento *kraft* [202]. A adição de PS também resultou no aumento da viscosidade das pastas relativamente à da pasta *kraft* convencional (*vide* Figura 26). Outros trabalhos revelaram, igualmente, o efeito da adição de PS no aumento da viscosidade das pastas, indicando que este aditivo permite a obtenção de pastas com cadeias de celulose mais preservadas (maior grau de polimerização) relativamente às pastas obtidas no cozimento *kraft* convencional [199,203]. A diminuição da carga alcalina efectiva, decorrente do consumo de iões OH⁻ na reacção de decomposição dos PS (*vide* Reacção 4), poderá contribuir para o aumento de viscosidade das pastas obtidas com adição de PS.

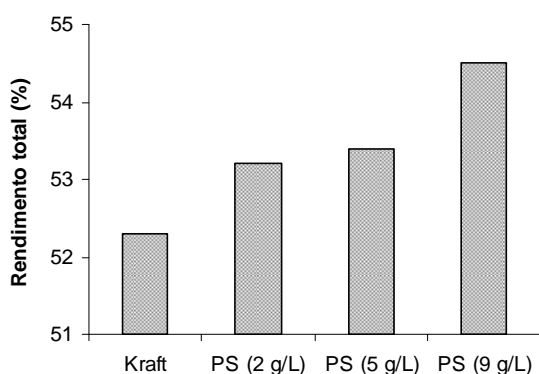


Figura 25: Efeito da adição de PS no rendimento total do cozimento de eucalipto. Adaptado de [201].

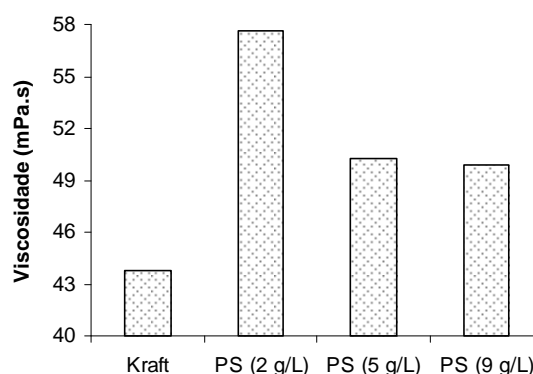
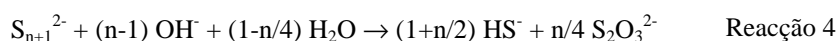


Figura 26: Efeito da adição de PS na viscosidade das pastas de eucalipto. Adaptado de [201].

Nota referente às Figuras 25 e 26: As pastas obtidas com adição de PS foram sujeitas a um estágio de impregnação de 30 min a 85°C, de modo a possibilitar a reacção do aditivo com os polissacarídeos da madeira. O factor H, o IS do licor laranja e a carga AA foram aproximadamente iguais em todos os cozimentos realizados. As pastas obtidas apresentaram graus de deslenhificação semelhantes (IK~17).

Para temperaturas superiores a cerca de 120°C, os polissulfuretos tornam-se instáveis e sofrem decomposição, dando origem à formação de Na₂S e Na₂S₂O₃ (*vide* Reacção 4) [193].



A decomposição dos PS para temperaturas elevadas reduz o efeito benéfico deste aditivo durante a fase principal do cozimento. Como tal, a eficiência deste aditivo é máxima quando a adição é feita num estágio de impregnação, cuja temperatura de operação pode variar entre 90°C e 120°C [194].

O efeito da adição de PS na deslenhificação ainda não é conhecido com rigor. Enquanto alguns autores defendem que este aditivo não tem efeito na velocidade de deslenhificação [204], outros autores defendem que os PS podem facilitar o processo de deslenhificação por duas vias distintas. Por um lado, há indicação que os PS podem degradar as estruturas do tipo éter vinílico da lenhina, contribuindo para uma maior fragmentação do polímero [205]. Por outro lado, é sugerido que os PS podem oxidar algumas estruturas da lenhina [206-208]. A oxidação da lenhina dissolvida reduz a possibilidade de ocorrência de reacções de condensação entre os fragmentos dissolvidos. Por sua vez, a oxidação das estruturas da lenhina na matriz fibrosa aumenta a solubilidade dessas estruturas, acelerando o processo de dissolução do polímero [206].

O efeito da adição de polissulfuretos na brancura das pastas constitui, igualmente, um tema polémico, já que não existe concordância entre os vários estudos encontrados na literatura. No caso das madeiras folhosas, esperava-se que a maior retenção das xilanas, conseguida pela acção dos PS, resultasse numa maior quantidade de HexA na pasta crua e consequentemente, num maior consumo de reagentes de branqueamento. Alguns estudos indicam, no entanto, que estas pastas possuem uma quantidade de HexA similar ou inferior às encontradas nas pastas *kraft* convencionais [201], não influenciando o desenvolvimento de brancura por esta via. A introdução de grupos ácidos na lenhina, embora benéfica para a dissolução dos fragmentos de lenhina, constitui outro factor que pode prejudicar o desenvolvimento de brancura das pastas no caso destes fragmentos ficarem retidos. Contudo, estudos efectuados com madeira de eucalipto revelaram que a adição de PS não altera o teor de ácidos carboxílicos na lenhina residual das pastas [201,209]. No caso do cozimento de madeira de pinho com PS verificou-se, no entanto, que a quantidade de grupos ácidos na lenhina residual da pasta obtida quase triplica [201]. Deste modo, os estudos existentes parecem apontar para que a adição de PS no cozimento tem pouco impacto no branqueamento de folhosas, mas pode dificultar o processo de branqueamento de pastas de resinosas.

Vários trabalhos apontam para um efeito sinérgico entre a AQ e os PS, na medida em que o aumento de rendimento obtido com o uso simultâneo destes dois aditivos é superior à soma de rendimentos obtidos, individualmente, com cada um deles [200,210,211]. Resultados obtidos com madeira resinosa indicaram que para pastas com IK entre 20 e 35, o aumento de rendimento devido apenas ao efeito sinérgico variava entre 0,5% e 1%, sendo o valor mais elevado correspondente ao

valor de IK também maior [200]. O efeito sinérgico resultante da adição simultânea destes dois aditivos poderá estar relacionado com o facto dos PS, por serem solúveis no licor de cozimento, estarem disponíveis para reagir com os terminais redutores dos polissacarídeos logo na fase inicial do cozimento. A AQ, por não ser solúvel no licor, poderá ter mais tendência a reagir com os polissacarídeos dissolvidos no licor, cujo efeito não é significativo para efeitos de aumento de rendimento. Resultados mais recentes, obtidos com madeira de *E. grandis*, indicam que a adição simultânea de AQ e PS ao cozimento *kraft* desta madeira, embora resulte num rendimento superior ao obtido quando qualquer um dos componentes é adicionado individualmente, não se manifesta num efeito sinérgico [209].

1.3.1.3 Tensioactivos

Os tensioactivos têm efeito na redução das forças coesivas (tensão superficial) que se estabelecem entre superfícies moleculares. Ao nível do cozimento *kraft*, a adição de tensioactivos tem por objectivo reduzir as tensões de superfície entre o licor e as aparas, facilitando a penetração do licor na matriz sólida e conduzindo a um cozimento mais uniforme [212,213]. Deste modo, obtém-se um desfibramento das aparas mais rápido, uma diminuição do IK e da quantidade de incozidos, aumento do rendimento em pasta crivada, uma menor quantidade de extractáveis nas pastas e um menor consumo da carga alcalina efectiva [212,214]. As cargas deste tipo de aditivos para aplicar no cozimento *kraft* estão, na maioria dos casos, compreendidas entre 0,025% e 0,06% (base madeira a.s.) [214].

Várias famílias de tensioactivos têm sido testadas no cozimento *kraft* de folhosas, tendo-se verificado que os álcoois etoxilados são os que apresentam maior eficácia na diminuição do IK e remoção dos extractáveis, principalmente dos esteróides e dos triglicerídeos, que constituem os componentes extractáveis maioritários nos depósitos de *pitch* [212,215,216]. Tal como outros tensioactivos não iónicos, os álcoois etoxilados possuem uma parte hidrofóbica, constituída por uma cadeia alifática linear ou ramificada, e uma parte hidrofílica, constituída por uma cadeia de óxidos de etileno [217]. Na Figura 27 apresentam-se exemplos de estruturas químicas de álcoois etoxilados com cadeia linear e ramificada. Nesta figura também se apresenta a estrutura de um fenol alquílico etoxilado que constitui outro tipo de tensioactivo usado na indústria de pasta. O comprimento das cadeias hidrofílica e hidrofóbica e a própria estrutura linear ou ramificada da cadeia alifática determinam as propriedades do tensioactivo [217].

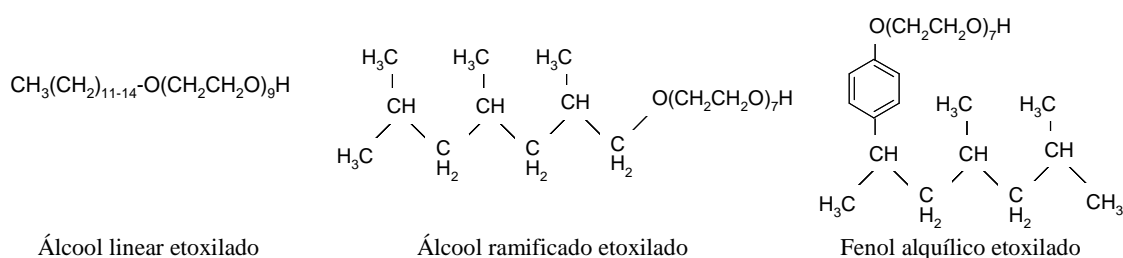


Figura 27: Exemplos de estruturas químicas de álcoois etoxilados [217].

Os álcoois etoxilados de cadeia linear apresentam uma toxicidade baixa, já que o processo de biodegradação destes compostos é bastante rápida [217]. A degradação dos compostos fenóis alquílicos etoxilados dá origem ao fenol que apresenta uma toxicidade aquática elevada e uma decomposição lenta. Estas desvantagens ambientais levaram a que muitas unidades fabris deixassem de os usar, optando pelos álcoois etoxilados [213].

Outro tipo de tensoactivos com eficácia no cozimento *kraft* pertence à família dos fosfonatos que são compostos solúveis e estáveis em sistemas aquosos mesmo em condições extremas de temperatura, pressão e pH. Estes compostos contêm pelo menos um grupo funcional do tipo -P(=O)(OH)_2 e, geralmente, encontram-se na forma de ácidos ou sais com cargas fortemente negativas. Além de propriedades dispersantes, os fosfonatos também possuem propriedades quelantes que são vantajosas no desenvolvimento de brancura das pastas durante o processo de branqueamento [218]. Li e Tschirner [218] mostraram que a adição de 0,1-0,2% (base madeira a.s.) de fosfonatos (DTMPA e HEDP) ao cozimento *kraft* de madeira de faia traduziu-se numa diminuição do IK e diminuição do teor de incozidos (principalmente para valores baixos de factor H), relativamente ao cozimento *kraft* convencional realizado com igual carga alcalina activa e mesmo factor H. O uso destes compostos resultou ainda numa melhor resposta ao branqueamento das pastas cruas que se poderá dever a um decréscimo da quantidade de iões metálicos, principalmente Mn e Cu, presentes nessas pastas [218]. O uso de fosfonatos possui, contudo, algumas desvantagens, nomeadamente a acumulação do fósforo no processo e o facto das descargas líquidas industriais estarem limitadas a concentrações extremamente baixas deste elemento, restringindo a sua utilização.

1.3.1.4 Solventes orgânicos

Os trabalhos relacionados com a adição de solventes orgânicos ao cozimento *kraft* ou à soda são recentes, iniciando-se com o estudo da adição de etanol ao cozimento à soda de abeto, realizado por Marton e Granzo em 1982 [219]. A adição deste solvente (50:50 em v/v) resultou

numa deslenhificação mais rápida e selectiva relativamente ao processo à soda, obtendo-se pastas com maiores rendimentos e brancuras para o mesmo valor objectivo de IK [219]. Resultados mais recentes efectuados por Norman *et al.* [220], em 1993, demonstraram que a adição de metanol ao cozimento *kraft* de uma madeira folhosa possui os mesmos efeitos benéficos.

Yoon *et al.* [221] fizeram um estudo comparativo da adição de etanol ao cozimento *kraft* de uma resinosa (abeto) e de uma folhosa (faia), tendo verificado que a adição de solvente resulta num aumento da selectividade do processo para ambas as madeiras (*vide* Figura 28, onde a razão C/L relativa define a razão entre a quantidade de polissacarídeos e de lenhina nas pastas obtidas com adição de solvente orgânico, relativamente à mesma razão nas pastas obtidas através de cozimentos *kraft* convencionais). O aumento da selectividade do processo é manifestado pelo aumento do rendimento total do cozimento, tal como é apresentado na Figura 29 para o caso da madeira folhosa. Verifica-se, ainda, que esse aumento é maior no cozimento em que se usou uma maior quantidade de etanol. Segundo os autores, o aumento do rendimento total é atribuído à maior velocidade de deslenhificação, promovida pela adição do solvente, com consequente diminuição do tempo de cozimento e de exposição dos polissacarídeos ao ataque alcalino [221].

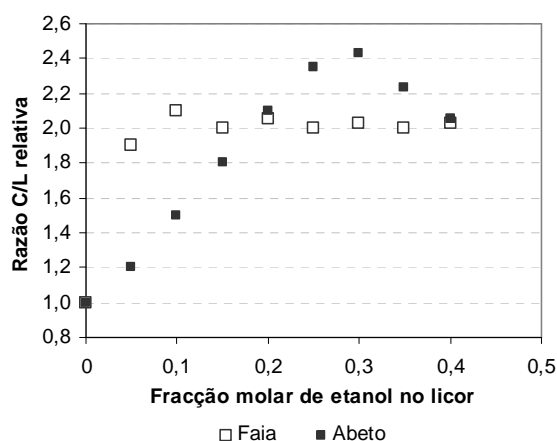


Figura 28: Efeito da adição de etanol na selectividade do cozimento *kraft*. Adaptado de [221].

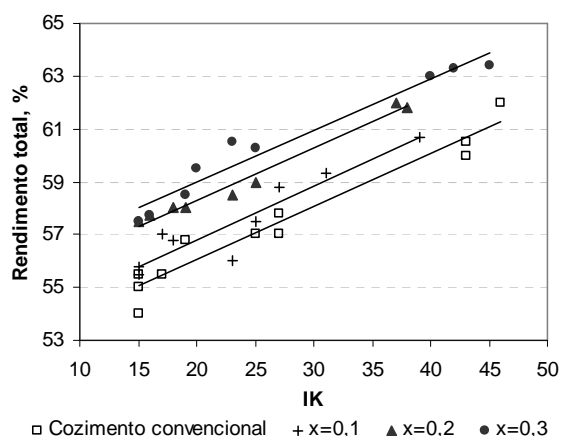


Figura 29: Rendimento total dos cozimentos *kraft* efectuados com faia (x designa a fracção molar de etanol no licor). Adaptado de [221].

No sistema binário água (licor *kraft*) / solvente orgânico existem dois factores primordiais que podem explicar o aumento da velocidade de deslenhificação resultante da adição de solvente ao processo *kraft*. Por um lado, os iões OH^- e HS^- podem ter, na mistura binária, uma estrutura de solvatação modificada e existirem num estado de energia livre mais elevado o que aumenta a sua mobilidade e, consequentemente, a sua acessibilidade à lenhina. Por outro lado, os solventes orgânicos promovem a dissolução dos fragmentos de lenhina [221]. Este último aspecto é bastante importante na medida em que o tamanho dos poros das paredes celulares pode limitar a quantidade

de lenhina despolimerizada removida, pois os fragmentos de lenhina maiores que os poros têm que primeiro ser solubilizados no licor para depois serem removidos da parede celular [221]. A propriedade dos solventes mais relevante para solubilidade dos polímeros é o parâmetro de solubilidade de Hildebrandt [221]. O valor deste parâmetro mais adequado para a dissolução dos fragmentos de lenhina situa-se entre 10,5 e 12,5 [222]. O parâmetro de solubilidade do etanol é 12,7 enquanto que o da água é 23,4 e, como tal, espera-se que a adição de etanol aumente efectivamente a solubilidade da lenhina no licor, facilitando a sua remoção da matriz sólida para o seio do licor de cozimento [221].

Para além dos aspectos já referidos, a adição de um solvente orgânico ao licor de cozimento também poderá contribuir para o aumento da velocidade de dissolução dos extractáveis, aumento do *swelling* das fibras e diminuição da tensão superficial entre o licor de cozimento e a fase sólida. Estes efeitos podem melhorar as condições de impregnação da madeira com os reagentes activos do licor e facilitar o transporte dos fragmentos de lenhina do interior das fibras para o seio da fase líquida [223].

Na literatura, os estudos respeitantes ao efeito da adição de solventes orgânicos ao cozimento *kraft* de eucalipto revelam resultados contraditórios. Martinez [224] observou que adição de etanol numa gama entre 4% a 10% em massa (base madeira a.s.) ao cozimento *kraft* de eucalipto resultava num aumento da velocidade de deslenhificação que se traduzia num aumento do rendimento do processo em cerca de 12 pontos percentuais para a carga de etanol mais elevada. Colodette *et al.* [225], por outro lado, demonstraram que adição de metanol numa gama entre 5% a 80% (base massa de madeira a.s.) tem um efeito quase imperceptível na velocidade de deslenhificação desta madeira.

As desvantagens mais comumente referidas acerca da adição de solventes orgânicos ao cozimento *kraft* estão relacionadas com a toxicidade de alguns destes compostos e com o elevado custo de investimento associados ao sistema de recuperação dos mesmos [221].

1.3.2 Cozimentos modificados

O conceito de cozimento modificado foi desenvolvido por investigadores do KTH, *Royal Institute of Technology*, e do STFI, *Swedish Pulp and Paper Research Institute*, durante a década de 70 e assenta em quatro princípios gerais que visam o aumento da selectividade do processo [149,154,161,226]:

- A concentração alcalina efectiva deve ser tão baixa, quanto possível, e manter-se uniforme ao longo do cozimento;

- A concentração de iões hidrogenossulfureto deve ser tão elevada, quanto possível, na fase inicial do cozimento e durante a transição dessa fase para a fase principal;
- A concentração de lenhina dissolvida e iões de sódio deve ser baixa na fase final do cozimento;
- A temperatura de cozimento deve ser tão baixa, quanto possível, e uniforme ao longo do cozimento.

A nível industrial, a prática de cozimentos modificados, efectuados com uma concentração de OH^- uniforme e com níveis de concentrações de lenhina dissolvida e de iões de sódio baixos na fase final do processo, é feita recorrendo a adições múltiplas de licor de cozimento e existência de zonas no digestor com escoamento do licor em contra-corrente com a coluna de aparas [227]. As tecnologias desenvolvidas que incluem soluções comerciais para produção de pasta em sistemas contínuos e descontínuos, que recorrem ao conceito de cozimento modificado, incluem o MCC - *Modified Continous Cooking* da Andritz (ex-Ahlström); o EMCC - *Extended Modified Continous Cooking* da Andritz (ex-Ahlström); o ITC - *Isothermal Cooking* da Metso (ex-Kvaerner), o RDH - *Rapid Heating Displacement* da Beloit Corporation e *SuperBatch* da Metso (ex-Kvaerner). Mais recentemente surgiram novas soluções comerciais resultantes da vasta investigação nesta área e que incluem o cozimento *Lo-Solids* da Andritz (ex-Ahlström) e o *Compact Cooking, CoC* da Metso (ex-Kvaerner) [16]. De seguida apresenta-se, de forma bastante resumida, algumas destas soluções comerciais aplicadas aos cozimentos contínuos, já que são estes os responsáveis pela maior parte da produção mundial de pasta.

No cozimento contínuo MCC a quantidade total de químicos é, geralmente, dividida em três cargas de licor branco que são adicionadas em diferentes pontos do reactor, com os objectivos de diminuir a concentração dos iões OH^- na fase inicial do cozimento e manter o perfil da concentração alcalina efectiva, aproximadamente, uniforme ao longo do digestor. A fase final do cozimento MCC é feita por escoamento em contra-corrente entre a coluna de aparas e do licor de cozimento, de modo a diminuir a concentração de lenhina dissolvida nessa fase [228,229]. A repartição típica de carga AA num cozimento contínuo MCC engloba a adição de 65% da carga AA na zona de alimentação do digestor, adição de 15% da carga AA na circulação de topo e adição dos restantes 20% da carga AA na zona de cozimento em contra-corrente [229]. O cozimento EMCC, constitui uma versão aperfeiçoada do processo MCC. Neste processo, a carga total de químicos é, geralmente, dividida por quatro correntes e a temperatura de operação da zona de lavagem é elevada, sendo também considerada como zona de cozimento [228,229]. O cozimento ITC inclui um quinto ponto de adição de carga AA através da designada circulação ITC [229]. Neste processo a temperatura na zona de lavagem é mais elevada e a temperaturas na zona de

cozimento é mais baixa, o que se traduz num perfil de temperatura mais uniforme ao longo do digestor [16]. A temperatura máxima de operação do cozimento ITC é inferior à temperatura máxima do cozimento MCC em cerca de 10°C e, como tal, a aplicação destas condições de operação mais suaves (menor factor H) traduzem-se em ganhos de rendimento significativos [230].

A tecnologia de cozimento *Lo-Solids* foi desenvolvida de forma a minimizar a quantidade de sólidos dissolvidos no licor negro na fase principal e residual do cozimento procedendo-se, para tal, à extracção de licor em dois ou mais pontos do reactor (na maioria dos casos apenas existem duas zonas de extracção para remoção de licor negro - *vide* Figura 30) [231,232]. Geralmente, a primeira extracção de licor negro é feita após a fase de impregnação realizada com uma concentração alcalina efectiva baixa e temperatura inferior a 130°C. As condições suaves da impregnação previnem a dissolução extensa de hemiceluloses não degradadas no licor que poderiam precipitar em estágios posteriores do cozimento [233]. Tal como no caso do cozimento EMCC, este processo também usa a zona de lavagem em contra-corrente como zona de cozimento, permitindo a diminuição da temperatura máxima de cozimento, relativamente ao processo de cozimento convencional, o que se traduz directamente num menor factor H de operação. Uma das vantagens desta tecnologia relativamente às supracitadas centra-se no facto do aumento da capacidade de extracção do digestor se reflectir, de forma directa, num maior grau de lavagem da pasta no interior no digestor [229].

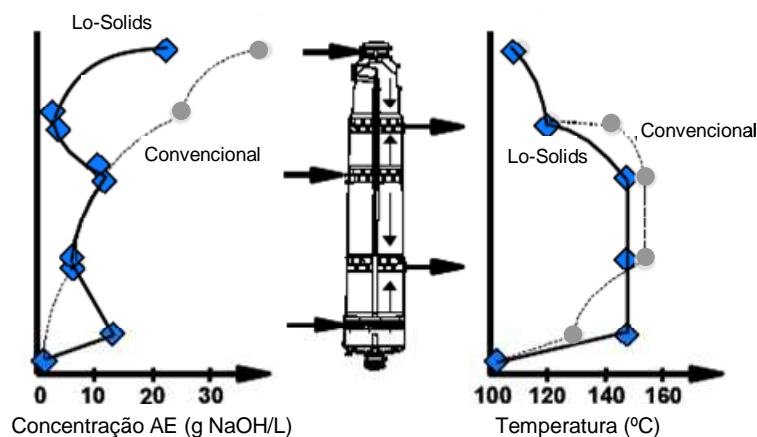


Figura 30: Perfis de concentração alcalina efectiva e de temperatura ao longo do reactor para os cozimentos *Lo-Solids* e convencional [233].

De acordo com a informação disponível na literatura, a implementação da tecnologia *Lo-Solids* em fábricas de pasta de folhosas que operavam outras tecnologias de cozimento (EMCC, MCC e cozimento contínuo convencional) traduziu-se num aumento de rendimento total entre 2% a 5% [233,234]. Inevitavelmente, estes ganhos de rendimento dependem, em larga medida, da

situação de cozimento de partida, no sentido em que cada reactor e espécie de madeira requerem uma escolha apropriada das condições de operação do digestor de modo a maximizar o rendimento do processo [60].

Resultados de cozimentos laboratoriais *Lo-Solids* de madeira de eucalipto (que não o *E. globulus*) indicam um aumento de rendimento da ordem de 1% (base madeira a.s.) e um aumento da viscosidade da pasta em cerca de 35%, relativamente aos resultados do cozimento contínuo convencional [235]. A temperatura máxima do cozimento *Lo-Solids* é cerca de 10°C inferior à do *kraft* contínuo convencional o que se reflecte num factor H menor que o aplicado no cozimento contínuo convencional [235]. A diminuição do factor H no cozimento *Lo-Solids*, para além de contribuir para uma maior selectividade do processo, é responsável pelo menor grau de deslenhificação da pasta obtida (IK~19 vs IK~17 da pasta *kraft* convencional) [235]. A repartição da carga alcalina efectuada no cozimento *Lo-Solids* torna o processo mais selectivo que o cozimento *kraft* contínuo convencional. No entanto, torna-se difícil avaliar, individualmente, o contributo da repartição da carga AE e da temperatura para o aumento da selectividade do cozimento *Lo-Solids*, já que ambos são co-variados neste tipo de cozimento. A falta de uma avaliação univariável torna, igualmente, difícil a previsão da contribuição da diminuição da concentração de sólidos dissolvidos ao longo do cozimento no aumento da selectividade do cozimento.

Os processos de cozimento contínuos descritos cumprem apenas três das quatro regras para a obtenção de um cozimento mais selectivo. De facto, a repartição da carga alcalina activa total ao longo do processo reflecte-se numa diminuição da concentração de iões HS^- no início do cozimento relativamente à existente no cozimento *kraft* convencional, em que toda a carga de químicos é adicionada no início do processo. A tecnologia do cozimento *Compact Cooking*, CoC, colmata esta lacuna através da impregnação das aparas com licor negro que possui uma concentração elevada de iões HS^- [236].

Na tecnologia de cozimento CoC o licor negro é adicionado no estágio de impregnação das aparas, que pode ocorrer num vaso impregnador independente ou na zona de topo do próprio digestor. O licor negro adicionado deve possuir uma alcalinidade efectiva residual elevada (entre 10 e 25 g Na_2O/L , segundo o descrito na patente do cozimento [236]) a fim de evitar fenómenos de condensação e/ou precipitação da lenhina dissolvida. A fase de cozimento propriamente dita deste processo ocorre em duas zonas distintas do digestor. Na primeira zona de cozimento o escoamento é feito em co-corrente com cerca de 60% da quantidade total de licor branco adicionada. Segue-se a zona de cozimento em contra-corrente cuja temperatura de operação é cerca de 10°C superior à temperatura na zona de cozimento em co-corrente, por forma a dissolver a lenhina remanescente na

fase sólida. Geralmente, a carga alcalina adicionada na zona de cozimento em contra-corrente corresponde entre 10% a 15% da quantidade total de licor branco adicionada. Entre estas duas zonas situa-se a zona de extracção do licor negro que é enviado, quase na totalidade, para o estágio de impregnação das aparas, seguindo, só posteriormente, para o circuito de recuperação de químicos e energia [236]. Os resultados de ensaios laboratoriais que aplicaram esta técnica de cozimento apontam para um aumento da qualidade e branqueabilidade da pasta obtida relativamente à pasta obtida num cozimento *kraft* descontínuo convencional [236].

1.3.2.1 Perfil da concentração alcalina efectiva

O perfil da concentração alcalina efectiva, ou seja do ião OH^- , ao longo do cozimento deve assegurar uma força motriz suficiente para a reacção de deslenhificação, mas, ao mesmo tempo, proporcionar um meio reactivo pouco agressivo para os polissacarídeos.

Jiang *et al.* [237] avaliaram o efeito da repartição da carga alcalina efectiva ao longo do cozimento *kraft* de madeira de bétula. Para tal, efectuaram um cozimento *kraft* convencional ou *standard* (STD) com toda a carga de químicos adicionada no início do cozimento e outros dois com adição repartida da carga alcalina efectiva de modo a uniformizar o perfil da concentração de iões OH^- ao longo do cozimento (*vide* Figura 31). Um desses cozimentos, com referência LoEA, foi efectuado com a mesma carga total que o cozimento STD (15,5% como Na_2O), enquanto que outro, com referência HiEA, foi efectuado com uma carga EA total superior (20,2% como Na_2O).

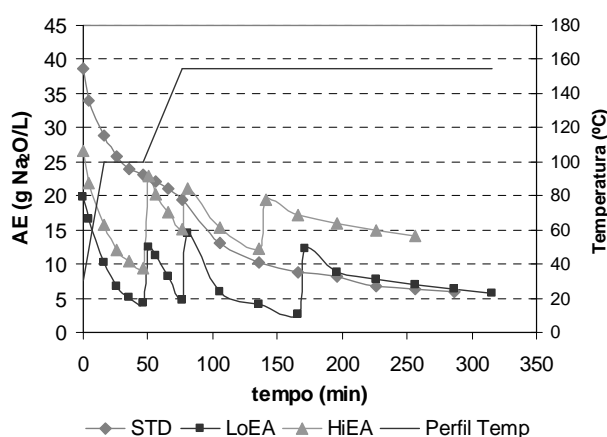


Figura 31: Concentração AE ao longo dos cozimentos. Adaptado de [237].

Nota referente à Figura 31: STD: Cozimento convencional; LoEA: Cozimento com repartição de carga AE para um nível de carga AE baixa (15,5%) e HiEA: Cozimento com repartição de carga AE para um nível de carga AE elevado (20,2%).

A repartição de carga LoEA resultou num aumento de rendimento total de cerca de 1,6% à custa de uma maior retenção de celulose, que se traduziu num aumento significativo de viscosidade

(cerca de 20%) relativamente à da pasta STD. Embora a carga AE total aplicada a estes dois cozimentos tenha sido igual, a pasta *kraft* STD apresentou um valor de IK (IK=18,1) ligeiramente superior ao da pasta obtida com repartição de carga (IK=17,1). No cozimento HiEA a elevada concentração de AE durante o último período à temperatura máxima resultou num rendimento inferior ao do *kraft* STD, devido à maior perda de xilanas e também de alguma celulose (*vide* Figura 32). A maior carga AE aplicada a este cozimento reflectiu-se num grau de deslenhificação da pasta elevado (IK=16,6).

Segundo Jiang *et al.* [237], a diminuição da concentração de AE numa etapa inicial do cozimento promove uma maior retenção de celulose, enquanto que a diminuição da concentração AE na fase final do cozimento é determinante para a retenção de xilanas na pasta. Estes autores mostraram ainda que, embora o cozimento *kraft* STD conduza a uma dissolução das xilanas no licor mais extensa que a ocorrida no caso do cozimento LoEA, a quantidade desta hemicelulose nestas duas pastas é muito semelhante (*vide* Figura 32), facto que foi atribuído ao processo de precipitação das xilanas dissolvidas não degradadas no licor negro STD na pasta. A quantidade de xilanas retida na pasta obtida com a carga AE mais elevada é, significativamente, inferior à da pasta *kraft* STD devido à maior concentração AE durante o período final à temperatura máxima. Por outro lado, a quantidade de celulose nestas duas pastas é similar, facto atribuído às concentrações AE similares durante as etapas iniciais destes dois cozimentos (*vide* Figura 31).

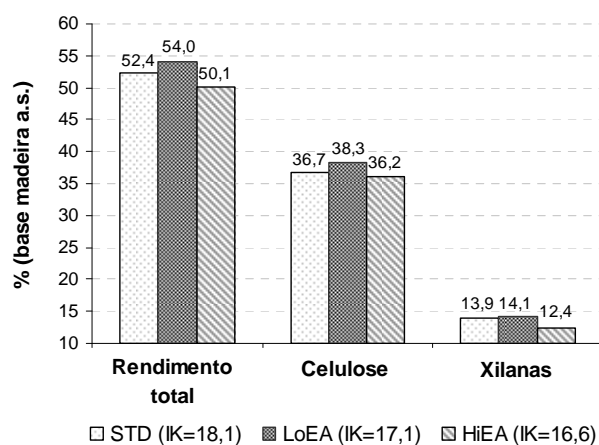


Figura 32: Rendimentos totais dos cozimentos e teores de celulose e de xilanas nas pastas cruas. Adaptado de [237].

Nota referente à Figura 32: STD: Cozimento convencional; LoEA: Cozimento com repartição de carga AE para um nível de carga AE baixa (15,5%) e HiEA: Cozimento com repartição de carga AE para um nível de carga AE elevado (20,2%).

Portanto, para uma mesma carga AE aplicada ao cozimento *kraft*, a repartição dessa carga pode originar um ganho de rendimento desde que se assegure uma diminuição da concentração alcalina durante as etapas iniciais do cozimento. Nesta situação, o ganho de rendimento é

conseguido, maioritariamente, graças a uma maior retenção de celulose na matriz fibrosa que também se reflecte num aumento da viscosidade da pasta obtida. Achrén *et al.* [238] reiteraram os mesmos efeitos da repartição de carga na retenção de celulose e hemiceluloses na pasta num trabalho também efectuado com madeira de bétula.

1.3.2.2 Perfil da concentração de iões HS^-

Uma concentração elevada de iões HS^- durante a fase inicial do cozimento e no ponto de transição da fase inicial para a fase principal torna o cozimento *kraft* mais selectivo, pois acelera o processo de deslenhificação sem afectar as reacções de degradação dos polissacarídeos [149]. Para além deste efeito, uma concentração elevada dos iões HS^- no início do cozimento diminui a probabilidade das ligações éter β -alquil arilo da lenhina serem transformadas em estruturas do tipo éter vinílico que dificultam o processo de deslenhificação [80,239]. Pasco *et al.* [84] demonstraram que a quantidade de estruturas do tipo éter vinílico formadas durante a fase inicial e início da fase principal do cozimento MCC de madeira de pinho é bastante superior à encontrada nas mesmas fases do cozimento *kraft* convencional, o que está em consonância com a deficiência de iões HS^- durante esses períodos do cozimento MCC.

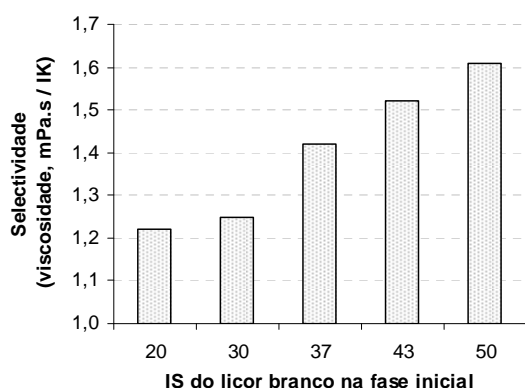


Figura 33: Efeito da carga de Na_2S na selectividade, definida como a razão entre a viscosidade e o IK da pasta, do cozimento *kraft* de pinho.

Adaptado de [240].

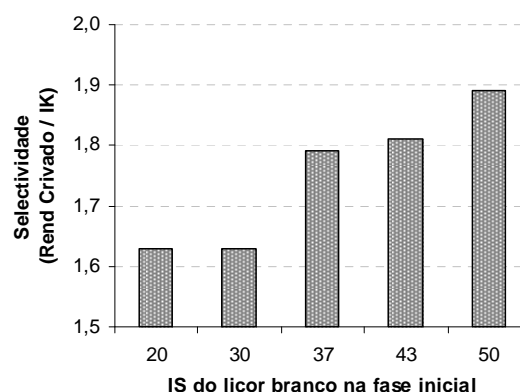


Figura 34: Efeito da carga de Na_2S na selectividade, definida como a razão entre o rendimento crivado e o IK da pasta, do cozimento *kraft* de pinho.

Adaptado de [240].

Jiang *et al.* [240] avaliaram o efeito do índice sulfureto, IS, do licor de impregnação na selectividade do cozimento *kraft* de pinho usando um IS global constante e igual a 30%. Os resultados apresentados na Figura 33 e Figura 34 mostram que o aumento do IS na fase inicial do cozimento contribui, significativamente, para o aumento da selectividade (definida quer como a razão entre a viscosidade e o IK, quer como a razão entre o rendimento crivado e o IK) do cozimento dessa madeira. Os cozimentos foram realizados mantendo o factor H aproximadamente

constante e fazendo a distribuição da carga AE de forma idêntica em todos os ensaios (60%/25%/15%).

Tal como defendido por Jiang *et al.* [240], também Lloyd *et al.* [230] defendem que, de modo a aumentar a selectividade dos cozimentos efectuados com repartição da carga alcalina efectiva, a adição da carga total de Na₂S deve ser efectuada no início do cozimento. Por outro lado, Sjoblom *et al.* [241], embora reconheçam o efeito positivo de uma concentração elevada de iões HS⁻ na fase inicial, advogam que é sobretudo durante a fase de transição da fase inicial para a fase principal e início desta que o efeito da concentração de HS⁻ se torna mais notório tanto ao nível do aumento da viscosidade da pasta, como ao nível do aumento do rendimento do processo.

Vários autores têm sugerido que a selectividade do processo *kraft*, medida quer pela viscosidade quer pelo rendimento para determinado grau de deslenhificação da pasta, pode ser melhorada através de um estágio de impregnação da madeira com licor rico em HS⁻ que garanta a absorção destes iões pela matéria-prima antes desta seguir para o cozimento.

Nalgumas aplicações tecnológicas dos cozimentos modificados, o licor negro tem sido usado como fonte de iões HS⁻ para o estágio de impregnação das aparas (caso dos cozimentos modificados descontínuos do tipo RDH e *Superbatch* e caso do cozimento contínuo *Compact Cooking*). Para além do efeito benéfico do aumento da concentração de iões HS⁻, a adição de licor negro durante a fase inicial do cozimento poderá aumentar a selectividade do processo por outras vias. Segundo alguns autores, as estruturas fenólicas de baixo peso molecular presentes no licor negro podem acelerar a reacção de deslenhificação, facilitando o processo de remoção da lenhina da madeira [242,243]. Por outro lado, os polissulfuretos presentes no licor negro podem estabilizar os polissacarídeos contra a reacção de *peeling* e/ou actuar como oxidantes no processo de degradação e solubilização da lenhina [206]. Finalmente, os extractáveis dissolvidos no licor negro também podem actuar como tensioactivos, melhorando as condições de impregnação das aparas e facilitando a dissolução da lenhina [214]. Durante a fase de impregnação das aparas com licor negro, a alcalinidade efectiva residual deste licor é usada nas reacções de neutralização dos grupos ácidos da madeira, com consequências quer ao nível da poupança de carga alcalina aplicada ao cozimento propriamente dito [244], quer da diminuição da quantidade de lenhina na pasta crua (reflectida na redução da quantidade de reagentes usados no processo de branqueamento).

Os pontos menos positivos relacionados com a impregnação das aparas com licor negro prendem-se com a elevada carga orgânica e elevada viscosidade do licor, que limitam o seu uso em determinados processos [245], assim como efeitos adversos na branqueabilidade das pastas obtidas [246,247]. Adicionalmente, o uso de licor negro pode reflectir-se numa diminuição dramática da concentração AE (valores inferiores a 3 g/L) e originar fenómenos de precipitação da lenhina

dissolvida na superfície das fibras, cuja remoção se torna bastante difícil nos estágios de cozimento posteriores.

Nos últimos anos, de forma a colmatar as desvantagens associadas ao uso de licor negro, começou a estudar-se a viabilidade do uso de licor verde como licor de impregnação rico em sulfureto [248-250]. Este licor é caracterizado por uma razão de concentrações de iões HS^- e iões OH^- elevada, bem como uma quantidade de carbonato de sódio também elevada. Alguns autores defendem, no entanto, que o Na_2CO_3 é um componente inactivo que não exerce qualquer efeito químico ou físico durante o estágio de impregnação, contribuindo apenas para a força iónica deste [248]. O efeito benéfico da impregnação de aparas de pinho com licor verde industrial ou sintético pode resultar no aumento de rendimento, na ordem dos 2% a 5%, do processo *kraft* [250,251]. Para além do aumento da velocidade de deslenhificação, uma outra explicação para o aumento de rendimento pode estar relacionada com a formação de tioalditois nas unidades terminais redutoras das cadeias de polissacarídeos (*vide* Figura 35), evitando ou minimizando a ocorrência de reacções de *peeling* nestas cadeias [251].

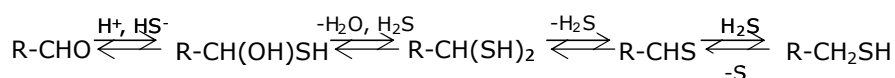


Figura 35: Redução do grupo aldeído terminal dos polissacarídeos a tioalditol [7].

O licor verde possui uma alcalinidade elevada e a reacção de redução apresentada na Figura 35 é uma reacção que ocorre em meio neutro ou ácido [7]. Durante o estágio de pré-tratamento das aparas, os iões OH^- são rapidamente consumidos nas reacções de neutralização dos ácidos orgânicos e o pH da solução, em determinadas micro-regiões, pode atingir valores próximos da neutralidade, permitindo a ocorrência desta reacção nessas zonas.

Paralelamente ao estudo da aplicação do licor verde no estágio de impregnação, também têm sido desenvolvidas tecnologias para produção de correntes ricas em sulfureto a partir do licor verde, licor branco e licor negro (crystalização a frio do licor verde, método de troca iónica e processo de gasificação do licor negro, entre outros) [245,252,253]. Neste tipo de tecnologias são formadas duas correntes com diferentes concentrações de HS^- , sendo a “corrente rica” em sulfureto usada no estágio de impregnação das aparas, enquanto que a “corrente pobre” é usada nos estágios posteriores do cozimento [254].

1.3.2.3 Perfil da concentração de lenhina dissolvida e sais de sódio

A presença de lenhina dissolvida e sais de sódio (força iónica do licor) durante as fases principal e residual do cozimento afecta negativamente a selectividade do cozimento *kraft*, pois conduz à diminuição da velocidade de deslenhificação nestas fases [145,154,160,255]. Por outro lado, a manutenção de uma concentração de lenhina dissolvida baixa durante estas fases do cozimento resulta no aumento da velocidade de difusão da lenhina do interior das fibras para o seio do licor, bem como na diminuição da probabilidade da ocorrência das reacções de condensação, entre a lenhina dissolvida e a lenhina residual e/ou os polissacarídeos na matriz fibrosa [145].

A diminuição da velocidade de deslenhificação com o aumento da concentração da matéria dissolvida e/ou da força iónica do licor resulta em cozimentos mais longos e, como tal, em consumos do reagente alcalino mais elevados. Deste modo, os fenómenos de reprecipitação de fragmentos de lenhina e de xilana dissolvidos na fase final do processo tornam-se mais frequentes, resultando também na obtenção de pastas com menor branqueabilidade [67,160,256].

1.3.2.4 Perfil da temperatura de cozimento

Estudos cinéticos do cozimento *kraft* de madeira resinosa demonstraram que as energias de activação da reacção de deslenhificação na fase principal e residual são aproximadamente 150 e 120 kJ/mol, respectivamente [149]. A energia de activação para a clivagem das ligações glicosídicas da celulose da madeira de resinosa, por sua vez, foi estimada em cerca de 180 kJ/mol [257]. Da análise destes valores pode depreender-se que os cozimentos de resinosas realizados com uma temperatura máxima mais baixa e durante mais tempo favorecem, cineticamente, a reacção de deslenhificação relativamente à hidrólise das cadeias de celulose, resultando na obtenção de pastas com viscosidades mais elevadas.

Para o caso da madeira de *E. globulus*, o modelo cinético de Nóbrega e Castro [151] permitiu estimar os valores das energias de activação da reacção de deslenhificação e das reacções de degradação da celulose e hemiceluloses durante as fases principal e residual do cozimento *kraft* desta madeira (*vide* Tabela 6).

Tabela 6: Energias de activação para a reacção de deslenhificação e reacções de degradação da celulose e hemiceluloses nas fases principal e residual do cozimento *kraft* de *E. globulus* [151].

	Energia de activação (kJ/mol)		
	Lenhina	Celulose	Hemiceluloses
Fase Principal	134	119	78
Fase Residual	82	119	62

Contrariamente ao que acontece com a madeira de resinosas, para a madeira de eucalipto nacional o modelo cinético de Nóbrega e Castro prevê que o aumento da temperatura do sistema durante a fase principal do cozimento promova um aumento da velocidade de deslenhificação superior ao aumento da velocidade de degradação da celulose. Por outro lado, segundo este modelo a velocidade de degradação das hemiceluloses, tanto na fase principal como na fase residual do cozimento, sofre uma dependência mais ligeira da temperatura de operação que a celulose. Na fase residual do cozimento, o modelo cinético prevê que um aumento da temperatura de operação não é, de todo, benéfico para o cozimento, pois conduz a um aumento da velocidade de degradação da celulose superior ao aumento da velocidade de deslenhificação.

1.3.3 Interrupção precoce do cozimento e posterior deslenhificação com O₂

A interrupção precoce do cozimento *kraft* para IK elevados e posterior deslenhificação com oxigénio tem efeitos positivos ao nível do aumento do rendimento total do processo, pois a deslenhificação com O₂ é um processo mais selectivo que a fase residual do cozimento *kraft*. Do ponto de vista ambiental também são reconhecidas vantagens a esta estratégia que conduz a um menor consumo de químicos nos estágios de branqueamento posteriores e a uma menor contaminação do efluente de branqueamento com compostos organoclorados [258,259]. Adicionalmente, o efluente do estágio de deslenhificação com O₂ pode ser enviado para a caldeira de recuperação, contribuindo positivamente para o ciclo de recuperação de energia do processo *kraft*. A estes benefícios acresce-se, ainda, o incentivo económico associado a este processo de deslenhificação, já que o oxigénio é mais barato que o dióxido de cloro. Esta estratégia para aumento de rendimento do processo global de deslenhificação é comumente designada por EOD – *Extended Oxygen Delignification*.

A informação acerca do aumento de rendimento através da interrupção precoce do cozimento e posterior deslenhificação com O₂ para o caso de madeiras de folhosas é muito escassa. De facto, de uma maneira geral, os trabalhos existentes na literatura, acerca o uso desta estratégia de aumento de rendimento, dizem respeito a madeira de resinosas [258,260,261,273]. Na Figura 36 apresenta-se o ganho de rendimento obtido com adopção desta estratégia para uma madeira resinosa,

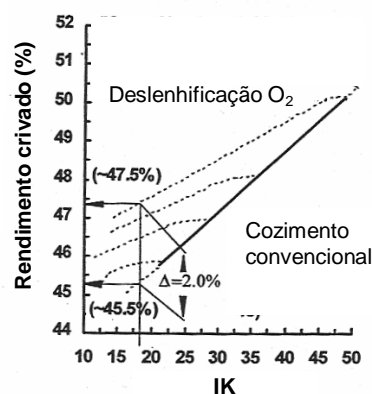


Figura 36: Cozimento convencional vs. deslenhificação com O₂ de uma madeira resinosa [262].

verificando-se que para uma pasta com IK de cerca de 18, o ganho de rendimento obtido é de cerca de 2%.

A cinética da deslenhificação com oxigénio é bastante complexa, pois as velocidades de degradação da lenhina e dos polissacarídeos dependem não só da espécie de madeira em causa, mas também do processo de cozimento usado na produção da pasta crua. Os modelos cinéticos apresentados na literatura são, geralmente, divididos em duas fases: uma fase inicial rápida, correspondente aos primeiros 5 a 10 minutos do estágio de O_2 , e uma segunda fase onde a reacção de deslenhificação ocorre muito mais lentamente [263]. Agarwal *et al.* [264] ao estudarem a cinética de deslenhificação com O_2 de várias folhosas concluíram que as variáveis do processo que maior influência têm na diminuição do IK da pasta crua são a temperatura, a concentração de iões OH^- e a pressão de oxigénio. Segundo estes autores, a existência da segunda fase de deslenhificação mais lenta pode estar relacionada com vários aspectos: a elevada resistência à transferência de massa do O_2 no filme líquido que envolve a parede celular; a ocorrência de reacções de condensação entre fragmentos de lenhina e, ainda, a presença de polissacarídeos, nomeadamente xilanas, ligados à lenhina que resistem à deslenhificação em condições alcalinas [264].

Segundo vários autores, a deslenhificação máxima conseguida num estágio de O_2 é cerca de 50%, sendo esse limite atribuído à existência de estruturas de lenhina com ligações carbono-carbono que são recalcitrantes à degradação oxidativa. Existe, no entanto, muita polémica na identificação das estruturas da lenhina que, efectivamente, oferecem resistência à deslenhificação com O_2 [265-269]. A valores superiores do grau de deslenhificação está, geralmente, associada uma severa despolimerização da celulose, manifestada pela diminuição drástica da viscosidade da pasta, das propriedades de resistência físico-mecânica desta e também do rendimento do processo [270]. Com dois estágios de O_2 o IK da pasta crua de madeira de resinosa pode ser reduzido até 70% sem perdas significativas para as propriedades de resistência desta [271]. A eficiência da deslenhificação com O_2 em dois estágios pode ser melhorada através da introdução de um estágio intermédio de lavagem da pasta [272], reforço de um ou ambos os estágios de O_2 com peróxido de hidrogénio [273,274] ou introdução de um estágio de activação intermédio (processo OxO) [275-277]. Numa primeira fase, o estágio de activação intermédio recorria ao uso de compostos clorados [275]; Todavia, as restrições ambientais associadas ao uso desses compostos minimizaram o seu uso e, actualmente, neste estágio são aplicados compostos mais amigos do ambiente, tais como os peroxiácidos ou ozono [275,277].

Uma das desvantagens associadas à interrupção precoce do cozimento *kraft* (IK elevado) é a perda de rendimento em pasta, devido à elevada quantidade de incozidos na corrente de saída do

processo. O problema do teor de incozidos pode, no entanto, ser resolvido procedendo-se à crivagem da pasta após a deslenhificação com O_2 , invés de o fazer logo após a saída da pasta do digestor [278].

1.3.3.1 Reacções do O_2 com a lenhina

Durante a deslenhificação com O_2 , o oxigénio molecular pode ser transformado numa variedade de espécies que possuem reactividades distintas com os diferentes grupos funcionais da lenhina. As reacções de redução do O_2 envolvem a transferência de um ou dois electrões (*vide* Figura 37) e dão origem às espécies activas para o processo de deslenhificação (*vide* Figura 38).

As reacções apresentadas nas Figura 37 e 38 indicam que o peróxido de hidrogénio está, inevitavelmente, presente durante as condições da deslenhificação com O_2 , participando cooperativamente na química do processo. O oxigénio molecular (biradical) e o radical hidróxido participam nas reacções como espécies electrofílicas, enquanto que o anião hidroperóxido e o radical anião superóxido são classificados como espécies nucleofílicas [280]. Os sítios de ataque à lenhina destas espécies diferem consoante a sua natureza, pois enquanto as espécies electrofílicas atacam os centros de elevada densidade electrónica, as espécies nucleofílicas atacam os centros de baixa densidade electrónica da lenhina.

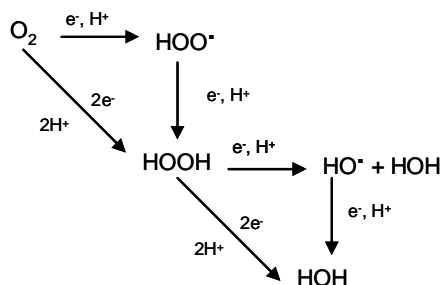


Figura 37: Redução do oxigénio durante a deslenhificação [279].

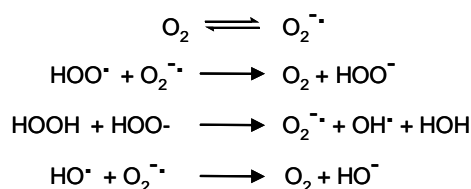


Figura 38: Reacções que podem ocorrer entre as espécies produzidas na redução do O_2 [280].

A activação da lenhina para a deslenhificação com O_2 é feita através da adição de reagente alcalino e/ou aumentando a temperatura. Desta forma, ocorre a conversão dos grupos fenólicos em iões fenolatos e dos grupos hidroxilo enólicos em iões enolatos [270]. As unidades fenólicas livres ionizadas da lenhina constituem as estruturas do polímero mais atacadas durante o processo, sofrendo reacções de oxidação que originam a formação de estruturas do tipo ácido mucónico e oxirano ou que resultam na introdução de grupos carbonilo na cadeia alifática [280]. A introdução dos grupos carbonilo na cadeia alifática promove, por sua vez, a clivagem das ligações duplas conjugadas, dando origem à fragmentação do polímero. Por outro lado, a introdução de grupos

hidrofílicos na estrutura da lenhina aumenta a solubilidade desta no meio alcalino [270]. Os vários estudos de caracterização da lenhina residual após o estágio de deslenhificação com O₂ demonstraram, no entanto, que existem estruturas resistentes a este processo de deslenhificação, nomeadamente as estruturas condensadas do tipo diarilmetano ou bifenilo [267-269].

1.3.3.2 Reacções do O₂ com os polissacarídeos

Nas condições de deslenhificação com O₂ podem ocorrer dois tipos de reacções de degradação dos polissacarídeos: *peeling* dos grupos terminais das cadeias poliméricas e oxidação dos grupos hidroxilo a grupos carbonilo nas unidades das cadeias poliméricas, dando origem à reacção de β-eliminação que pode conduzir à quebra da ligação glicosídica e originar o aparecimento de novos terminais redutores [270].

A presença de metais de transição na pasta (particularmente o manganês, cobre e ferro) é de extrema importância para o processo de deslenhificação com O₂. Estes metais actuam como catalisadores na reacção de decomposição do peróxido de hidrogénio (*vide* Figura 39), originando a formação de espécies radicalares, nomeadamente o radical hidróxido, que reage indiscriminadamente com a lenhina e os polissacarídeos [270,281-283]. Para além deste aspecto, os metais de transição aceleram a formação de ácido oxálico durante o processo de branqueamento com O₂ ou H₂O₂, contribuindo para uma maior ocorrência de depósitos de sais de oxalato no equipamento [281].

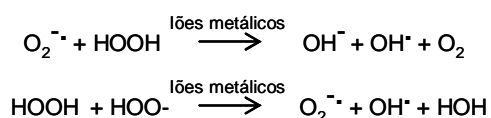


Figura 39: Reacções de decomposição do HOOH catalisadas pelos metais de transição [279].

O efeito nefasto dos metais de transição pode ser minimizado através da introdução de um estágio de lavagem ácida da pasta ou de um estágio quelante antes desta entrar para o processo de deslenhificação com O₂ [284]. Outra solução, economicamente mais vantajosa, centra-se na adição de um composto ao processo de deslenhificação com O₂ que iniba a acção dos iões metálicos na reacção de decomposição do peróxido de hidrogénio, como é o caso do sulfato de magnésio. A adição deste composto é bastante eficaz na protecção dos polissacarídeos, sendo sugerido que a precipitação do Mg²⁺, na forma de hidróxido ou carbonato de magnésio, adsorve ou forma complexos com os metais de transição, indisponibilizando-os para catalisar a decomposição do peróxido de hidrogénio durante o processo [270,285].

1.4 BRANQUEAMENTO

O branqueamento consiste num processo químico aplicado aos materiais celulósicos, com o objectivo de aumentar a brancura dos mesmos. A absorção de luz visível pela pasta crua, responsável pela cor acastanhada desta, deve-se à presença de lenhina residual e estruturas cromóforas (estruturas que apresentam ligações duplas conjugadas). O aumento da brancura da pasta pelos processos de branqueamento ocorre quer através da remoção destes compostos, quer pela alteração estrutural dos mesmos [270].

O grau de brancura de uma pasta é definido como a razão entre a reflectância da amostra e a reflectância de uma superfície padrão (MgO) utilizando luz com comprimento de onda de 457 nm. O grau de brancura depende da finalidade da pasta, sendo igual a 90% para uma pasta branca a ser comercializada e entre 60% a 70% para uma pasta semi-branqueada [56]. A quantidade de químicos de branqueamento consumida para atingir uma determinada brancura da pasta é, por sua vez, designada por branqueabilidade e é afectada pela quantidade, estrutura, acessibilidade e distribuição da lenhina residual ao longo da parede celular [73,209,259]. Adicionalmente, os complexos lenhina-polissacarídeos [286], os grupos ácidos das xilanas [73,75,120,130] e alguns extractáveis lipofílicos também possuem impacto na branqueabilidade das pastas [48]. Desta forma se depreende que a resposta de uma pasta ao processo de branqueamento é afectada, em larga medida, pelo tipo de cozimento que lhe deu origem, bem como pelas condições de operação usadas no mesmo [66,209,259,287].

O processo de branqueamento da pasta é efectuado em sucessivos estágios cada um deles caracterizado pelo uso de determinados reagentes e condições de operação. Os reagentes usados neste processo são mais selectivos no ataque à lenhina, mas também mais dispendiosos, que os reagentes utilizados no processo de cozimento. Os químicos mais comumente usados no processo de branqueamento incluem reagentes oxidantes (cloro - C, dióxido de cloro - D, oxigénio - O, ozono - Z e peróxido de hidrogénio - P) e reagentes alcalinos (hidróxido de sódio) [270]. Os reagentes oxidantes podem degradar a lenhina, diminuindo o peso molecular médio do polímero e, consequentemente, aumentando a solubilidade do mesmo. Para além destas reacções, os processos oxidativos introduzem funcionalidades ácidas na lenhina, facilitando a sua dissolução. Os processos oxidativos podem, ainda, modificar a lenhina ou outras estruturas cromóforas de modo a reduzir o coeficiente de absorção de luz da pasta e assim aumentar a brancura da mesma.

O reagente alcalino, usado no estágio de extracção (E) que sucede a um estágio ácido (estágio C, D ou Z), degrada a lenhina oxidada através de reacções de hidrólise e ioniza os grupos ácidos e fenólicos da lenhina, promovendo a sua dissolução no meio aquoso [270].

A sequência clássica de branqueamento recorre a vários estágios oxidantes em meio ácido intercalados com um estágio de lavagem ou de extracção alcalina. Em 1950 desenvolveu-se a sequência CEDED que resultou na obtenção de pastas com elevada brancura com perdas mínimas ao nível das propriedades de resistência. As pressões ambientais que surgiram na década de 90, no sentido de restringir tanto as emissões de AOX para o meio ambiente, como a quantidade de cloro ligado organicamente à pasta (parâmetro usado na classificação ambiental da pasta), impulsionaram a substituição do cloro por dióxido de cloro, dando origem ao aparecimento de sequências ECF (*Elemental Chlorine-Free*). Actualmente, já existem processos de branqueamento que usam sequências TCF (*Totally Chlorine-Free*) que não recorrem ao uso de cloro ou derivados deste [137,275,288,289]. Para o desenvolvimento da sequência TCF foi de primordial importância o aperfeiçoamento das tecnologias de branqueamento com oxigénio, com peróxido de hidrogénio, com ozono e mesmo com enzimas, como é exemplo o branqueamento com xilanases [290]. Nas sequências TCF é introduzido, na maioria dos casos, um ou mais estágios quelantes (Q) com o objectivo de remover os iões metálicos da pasta. Estes iões catalisam a decomposição do peróxido de hidrogénio com formação de radicais que conduzem a uma forte degradação dos polissacarídeos com efeitos negativos ao nível do rendimento do processo e da qualidade da pasta branca obtida [281-284].

Os reagentes usados na sequências TCF, embora não sejam poluentes, apresentam uma selectividade menor quando comparados com o cloro ou o dióxido de cloro, originando uma despolimerização mais acentuada da celulose que se traduz na obtenção de pastas com menores resistências físico-mecânicas [270].

1.5 REFINAÇÃO E PROPRIEDADES PAPELEIRAS

Após os processos de cozimento e de branqueamento, a pasta branca é sujeita a um processo de refinação de modo a diminuir a rigidez das fibras e a potenciar a aptidão destas para se conformarem e unirem numa matriz tridimensional. A refinação da pasta é realizada por acção mecânica, em meio aquoso, submetendo as fibras a vários tipos de forças, designadamente de tracção, de compressão, de torção, de corte e de fricção, que tornam as fibras colapsáveis e mais flexíveis. Consequentemente, a área de interacção entre as fibras aumenta significativamente, potenciando a ligação entre elas e desenvolvendo as resistências mecânicas da folha, nomeadamente as resistências à tracção, ao rebentamento e ao rasgamento. Por outro lado, as propriedades ópticas, tais como a opacidade e brancura, diminuem com a refinação. A acção da refinação não deve, contudo, afectar a resistência das fibras ao ponto deste efeito se sobrepor aos

benefícios desta operação. A formação de finos que ocorre durante o processo de refinação tem um papel importante no preenchimento de espaços entre as fibras, resultando numa melhor consolidação das folhas e na diminuição da porosidade destas [291].

O grau de refinação de uma pasta é, geralmente, avaliado com base na drenabilidade da pasta que mede a resistência à passagem de água. O método mais usado na Europa para a medição da drenabilidade das pastas é o grau Schopper-Riegler (°SR), cujo valor aumenta à medida que o processo se intensifica (aumento do número de revoluções do refinador ou da energia da refinação) [292]. A refinabilidade de uma pasta, por sua vez, mede a facilidade com que uma pasta é refinada, ou seja, a facilidade com que a estrutura das fibras é alterada e as correspondentes propriedades papelarias são modificadas. A composição química da pasta influencia o processo de refinação, o que se repercute ao nível das propriedades papelarias desenvolvidas.

O carácter hidrofóbico e a localização da lenhina, predominantemente à superfície das fibras [293], prejudicam o desenvolvimento das ligações inter-fibras. A presença deste polímero na pasta resulta em consumos de energia de refinação elevados, refinabilidades das pastas baixas e propriedades de resistência da folha deficientes [294]. A presença de extractáveis lipofílicos na superfície das fibra possui o mesmo efeito nefasto que a lenhina no desenvolvimento das propriedades de resistência da folha [295]. Por seu lado, a uma quantidade de celulose na fibra elevada está, geralmente, associado um maior consumo de energia no processo de refinação, mas melhores resistências mecânicas do papel.

A quantidade de hemiceluloses na fibra possui extrema importância na *performance* da pasta no processo de refinação. As hemiceluloses, devido à sua estrutura amorfa e abundância de grupos hidroxilo e carboxilo, possuem um carácter fortemente hidrofílico que potencia a capacidade da fibra em absorver água (intumescimento), facilitando a operação da refinação. Deste modo, as pastas ricas em hemiceluloses apresentam baixos consumos de energia de refinação, apresentando, ao mesmo tempo, refinabilidades elevadas. Estas pastas geralmente dão origem a papéis com boas propriedades de resistência à tracção e ao rebentamento [296,297]. Por outro lado, vários autores defendem que o aumento da quantidade de xilanas tem um efeito nefasto na resistência ao rasgamento do papel [298-300].

A refinabilidade das pastas é também afectada pela quantidade de grupos ácidos, associados principalmente às xilanas da pasta (*vide* Figura 40; No trabalho subjacente a esta Figura, as pastas foram obtidas através de diferentes condições de cozimento de modo a que a quantidade de xilanas fosse aproximadamente constante, mas os teores de grupos ácidos fossem distintos) [301]. Uma vez que a maioria das sequências de branqueamento usa reagentes que degradam o ácido hexenurónico da pasta, os grupos ácidos que influenciam a refinação da pasta branca são, essencialmente, os grupos MeGlucA das xilanas que resistiram ao processo de cozimento.

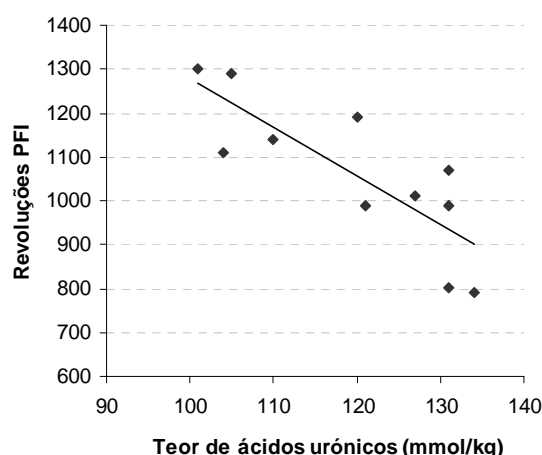


Figura 40: Revoluções PFI necessárias para atingir IT=70 kN.m/g em pastas brancas de *E. globulus* [301].

Alguns autores defendem que a existência de uma quantidade elevada de ácidos urónicos à superfície das fibra aumenta a capacidade de ligação inter-fibra das mesmas, resultando no aumento das propriedades de resistência da pasta [302]. Os grupos ácidos das xilanas (ácidos urónicos) são ainda responsáveis pela carga negativa das fibras em solução aquosa, facto que possui um papel importante nas etapas posteriores do processo de produção de papel. Nas condições neutras ou fracamente acídicas que prevalecem no fabrico de papel estes grupos encontram-se ionizados, permitindo a retenção de aditivos catiónicos.

Aspectos a reter da Revisão Bibliográfica...

As madeiras folhosas têm conquistado um interesse crescente da comunidade científica nos últimos anos, o que é, fundamentalmente, atribuído ao facto das principais matérias-primas para a indústria de pasta mundial pertencerem, actualmente, à classe das plantas angiospérmicas. A madeira de folhosas, por apresentar uma composição e estrutura bastante diferente da madeira de resinosas, torna o estudo do seu desempenho no processo de cozimento *kraft*, e nas várias alterações propostas para este processo, um verdadeiro desafio, com produção de informação valiosa para a indústria de pasta. Adicionalmente, os trabalhos de índole fundamental, que abordam vários aspectos dos componentes da madeira de folhosas e respectivas reacções durante os processos de cozimento e branqueamento, contêm, igualmente, informação vital para a optimização destes processos.

Não obstante, os estudos publicados sobre alterações processuais que objectivam o aumento de rendimento de madeiras folhosas são ainda escassos. Verifica-se que os trabalhos que abordam a

performance da madeira folhosa às várias alterações inerentes aos cozimentos modificados utilizam, maioritariamente, madeira de bétula que, por apresentar uma quantidade de xilanas muito superior à média de outras folhosas, pode responder a essas alterações de forma diferente das outras folhosas. Por outro lado, os trabalhos da literatura que avaliam o desempenho da madeira de eucalipto nos cozimentos modificados são referentes, quase exclusivamente, ao cozimento *Lo-Solids*, ressaltando-se, contudo, que nenhum desses estudos incidiu sobre a madeira de *E. globulus* em particular.

O desempenho excepcional do *Eucalyptus globulus*, face a outras folhosas, aos processos de cozimento e branqueamento já foi explicado à luz das particularidades dos seus componentes macromoleculares, nomeadamente da lenhina e das xilanas. Existe, no entanto, uma lacuna de informação ao nível da resposta desta madeira às diversas alterações ao cozimento *kraft*, no sentido do aumento do rendimento, como são o uso de aditivos e a interrupção do cozimento *kraft* para valores de IK elevados e posterior deslenhificação com O₂. O impacto que os vários conceitos dos cozimentos *kraft* modificados, como a alteração dos perfis da concentração dos iões OH⁻ e HS⁻ ao longo do cozimento são, igualmente, temas que ainda não foram abordados na literatura para este tipo de madeira em particular.

O facto da resposta às modificações processuais do cozimento depender, em larga medida, do tipo de madeira usada aliado, por um lado, à falta de um estudo sistemático com as várias alterações ao cozimento *kraft* convencional da madeira de *Eucalyptus globulus* e, por outro, ao comportamento peculiar desta espécie durante o próprio processo de cozimento, impulsionaram a realização deste trabalho. Com este trabalho pretende-se, não só, avaliar a resposta da mesma a algumas modificações ao cozimento *kraft*, apontadas na literatura como soluções que potenciam o aumento de retenção de polissacarídeos na matriz fibrosa durante o processo de deslenhificação, mas também aprofundar o conhecimento dos mecanismos que levam à degradação e/ou dissolução do polissacarídeos durante o processo de cozimento *kraft* desta madeira.

2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste Capítulo é apresentada a metodologia experimental usada para a obtenção dos resultados apresentados e discutidos no Capítulo 3 e, como tal, tentou-se fazer uma ligação tão estreita quanto possível entre estes dois capítulos.

A matéria-prima usada para a realização do trabalho consistiu em madeira de *Eucalyptus globulus*, na forma de aparas industriais secas ao ar, proveniente do Centro Fabril da Portucel de Cacia. As aparas recepcionadas foram crivadas laboratorialmente num classificador de cavacos STFI da *Lorentzen & Wettre* segundo a norma SCAN-CM 40:88, de modo a obter a fracção adequada à realização dos cozimentos laboratoriais ($3\text{mm} < \text{espessura} < 8\text{ mm}$). A fracção aceite de aparas foi também usada para os ensaios químicos de caracterização da madeira que são apresentados de forma breve na secção 2.1.

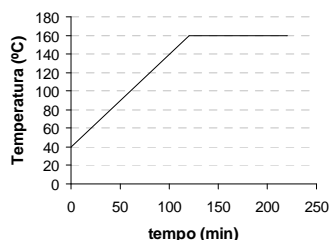
Uma vez que o objectivo deste trabalho se centra no aumento da retenção de polissacarídeos durante a produção de pasta *kraft* de *E. globulus*, entende-se que grande parte do trabalho experimental se tenha centrado na realização de cozimentos *kraft* e respectiva caracterização tecnológica das pastas cruas obtidas. O procedimento geral associado à realização dos cozimentos *kraft*, incluindo preparação e caracterização do licor branco, pesagem e escolha das aparas para o cozimento, crivagem e lavagem da pasta crua, caracterização tecnológica da pasta crua (determinação do IK e da viscosidade) e caracterização do licor negro, é apresentado no Apêndice I.

Os diversos tipos de cozimentos *kraft* realizados ao longo deste trabalho são descritos sumariamente na Tabela 7. Todos os cozimentos foram realizados em digestores laboratoriais com circulação forçada de licor (modelo 409 MII da *M/K Systems, Inc*), usando 1 kg de madeira a.s.

Tabela 7: Descrição sumária dos diferentes tipos de cozimento *kraft* efectuados neste trabalho.

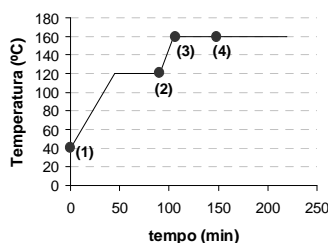
Tipo de cozimento	Descrição sumária	Cargas de químicos	Perfil de Temp. ^{a)}
<i>Kraft</i> convencional ou <i>standard</i>	Adição da carga total de químicos efectuada no início do cozimento (<i>vide</i> 2.2 e 3.2)	AA=14% e IS=30% AA=17% e IS=28%	Perfil 1 e Perfil 2
<i>Kraft</i> aditivado	Adição da carga total de químicos, incluindo o aditivo a testar, efectuada no início do cozimento (<i>vide</i> 2.3 e 3.3).	AA=17% e IS=28%	Perfil 1
<i>Kraft</i> efectuado com <u>dois</u> pontos de adição de carga AA	Carga de químicos dividida e adicionada em duas etapas distintas do cozimento: 1ª carga (1) - início do cozimento; 2ª carga (2) - início da fase de deslenhificação. Modos de repartição da carga AE: 45/55; 55/45; 60/40; 65/35; 80/20 e 100/0. Repartição da carga Na ₂ S: 50/50 (<i>vide</i> 2.5 e 3.5).	AA~14% e IS~30%	Perfil 2
<i>Kraft</i> efectuado com <u>três</u> pontos de adição de carga AA	Carga de químicos dividida e adicionada em três etapas distintas do cozimento: 1ª carga (1) - início do cozimento; 2ª carga (2) - início da fase de deslenhificação; 3ª carga (3) - final do patamar a T máx. Modo de repartição da carga AE: 55%/45%. Carga total de Na ₂ S variou a três níveis na fase de impregnação e na fase de deslenhificação (<i>vide</i> 2.6 e 3.6).	AE~13,4% e IS variável	Perfil 3
<i>kraft</i> efectuados com <u>quatro</u> pontos de adição de carga AE	Carga AE dividida e adicionada em três etapas distintas do cozimento: 1ª carga (1) - início do cozimento; 2ª carga (2) - início da fase de deslenhificação; 3ª carga (3) - quando T = T máx; 4ª carga (4) - após 30 min a T máx. Modos de repartição da carga AE: A) 65%/15%/15%/5%; B) 65%/5%/10%/20% e C) 50%/15%/15%/20%. Carga total de Na ₂ S adicionada no início do cozimento (<i>vide</i> 2.7 e 3.7).	AA=14% e IS=30% AA=17% e IS=30%	Perfil 2
<i>kraft</i> com adição de AQ e vários níveis de IS	Adição da carga total de químicos, incluindo a antraquinona, efectuada no início do cozimento Cozimentos realizados com carga AA constante (série I) e carga AE constante (série II). Para cada uma das séries variou-se IS do licor e carga de AQ (<i>vide</i> 2.9 e 3.9).	AA=16% (série I) AE=13,6% (série II)	Perfil 1

a) Perfil de temperatura 1



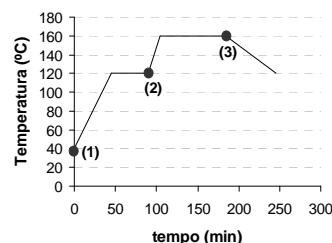
Descrição: T inicial = 40°C; Subida de temp. = 1°C/min; T máx = 160°C.

Perfil de temperatura 2



Descrição: T inicial = 40°C; 1ª Subida de temp. = 1,8°C/min; Patamar a 120°C = 45 min; 2ª Subida de temp. = 2,7°C/min; T máx = 160°C.

Perfil de temperatura 3



Descrição: Igual ao Perfil de temperatura 2 com patamar a 160°C = 80 min e descida de temp. = 0,7°C/min até 120°C.

2.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA SUMÁRIA DA MADEIRA

As aparas de *E. globulus* foram moídas num moinho de martelos (*Restsch SK1*). O serrim foi peneirado de modo a obter a fracção com granulometria 40-60 mesh que foi usada para as análises de caracterização química da matéria-prima. Todos os ensaios foram realizados, pelo menos, em duplicado.

Cinzas: O teor de cinzas na madeira foi determinado por gravimetria após calcinação da amostra numa mufla a $525\pm 25^{\circ}\text{C}$ durante 60 minutos, segundo o procedimento descrito pela norma Tappi T211 om-93.

Extractáveis: A quantificação dos extractáveis em etanol/tolueno foi realizada segundo a norma Tappi T204 cm-97, com algumas alterações. Esta análise permitiu, simultaneamente, a obtenção de madeira extraída a ser usada em análises químicas posteriores. A extracção foi realizada com aproximadamente 50 g t.q. de amostra (cuja humidade foi determinada com rigor) em soxhlet com 600 mL de uma mistura de etanol a 95% e tolueno na razão de 1:2 (v/v) durante 6 horas. Após a extracção a madeira foi submetida à lavagem com etanol a quente, por forma a remover o tolueno remanescente. O extracto foi evaporado a baixa pressão e seco na estufa a 105°C durante 3 horas, procedendo-se depois à quantificação gravimétrica deste.

Lenhina Klason e lenhina solúvel: A lenhina insolúvel ou de Klason foi determinada segundo o método descrito na norma Tappi T 222 om-98. Neste método os polissacarídeos são hidrolisados e solubilizados em H_2SO_4 em duas etapas. Na primeira fase, cerca de 1g t.q. de madeira isenta de extractáveis (cuja humidade foi determinada com rigor) foi submetida à acção de 15 mL de ácido concentrado a 72% (densidade igual a 1,64), durante 3 horas e à temperatura de 20°C (durante este período a amostra foi macerada em intervalos de tempo regulares). De seguida, adicionou-se água destilada até um volume de 300 mL e fez-se refluxar a amostra durante 4h. A solução foi filtrada em cadinho de vidro sinterizado nº 2 e o filtrado e água fervente de lavagem foram recolhidos para um balão volumétrico de 1000 mL. O resíduo foi seco para quantificação gravimétrica da lenhina insolúvel. O filtrado foi aproveitado para a quantificação da lenhina solúvel, pois durante o procedimento experimental uma parte da lenhina da madeira é solubilizada. Para esta fracção solúvel também contribuem os complexos lenhina-polissacarídeos solúveis em água que são formados durante o tratamento com ácido concentrado [303].

A lenhina solúvel foi determinada espectrofotometricamente segundo o método descrito na norma Tappi 250, com algumas alterações. Ajustou-se o pH de 20 mL da solução recolhida na determinação da lenhina insolúvel até um valor entre 9 e 10. De seguida adicionou-se NaBH_4 , acidificou-se a solução até pH inferior a 2 e diluiu-se a amostra até 50 mL. A leitura da absorvância

desta amostra foi realizada a 280 nm, usando como referência uma solução de H₂SO₄ a 1,8% que foi sujeita ao mesmo tratamento. O valor de absorvidade específica usado, igual a 25,3 L/(g.cm), foi determinado para a lenhina dioxano de *E. globulus* no nosso laboratório tendo sido adoptado para a generalidade dos trabalhos de quantificação de lenhina solúvel em meio ácido.

Açúcares neutros: Os polissacarídeos foram submetidos à hidrólise de Saemen realizada em duas etapas distintas [304]. Na primeira hidrólise ácida cerca de 12 g t.q de madeira extraída foi submetida à acção de 400 µL de H₂SO₄ a 72%, durante 3 horas e à temperatura de 20°C. A segunda hidrólise ácida iniciou-se após a adição de 4,4 mL de água e ocorreu durante 2,5 horas a 100°C. Os monossacarídeos foram analisados como acetatos de alditol [304-306]. Ao hidrolisado foi adicionado o padrão interno (2-desoxiglucose), neutralizando-se depois 1 mL da mistura com 200 µL de solução de NH₃ a 25%. Em seguida, de modo a reduzir os monossacarídeos a alditóis, adicionou-se 100 µL solução de NH₃, 3 M, contendo 150 mg/mL de NaBH₄. Após 1 hora a 30°C, adicionou-se ácido acético glacial (100 µL) para destruir o NaBH₄ em excesso. A 0,3 mL da solução anterior adicionou-se 0,45 mL de 1-metilimidazol e 3 mL de anidrido acético para a acetilação dos alditóis. Esta solução foi mantida a 30°C durante 30 minutos. Após a extracção dos acetatos de alditol com diclorometano e lavagem da fase orgânica com água evaporou-se o solvente em atmosfera de azoto. As soluções padrão usadas para identificação e elaboração de curvas de calibração para quantificação de cada açúcar da amostra foram preparadas do mesmo modo.

A quantificação dos acetatos de alditol foi feita por cromatografia gasosa (CG) num cromatógrafo de gás Varian 3350, equipado com coluna capilar DB-225 J&W, (30m x 0,25 mm d.i., com 0,15 µm de espessura de filme) nas seguintes condições: temperatura do injecto igual a 220°C; temperatura inicial da coluna igual a 220°C (5 minutos), gradiente de temperatura igual a 10°C/minuto, temperatura final da coluna igual a 230°C (6 minutos) e temperatura do detector igual a 230°C.

2.2 COZIMENTOS *KRAFT* CONVENCIONAIS

Neste trabalho, os cozimentos *kraft* designados como convencionais dizem respeito aos cozimentos efectuados com a adição total de químicos no início do ensaio. Foram realizados cozimentos *kraft* convencionais com duas cargas alcalinas activas distintas (AA=17% e AA=14%, expressas como Na₂O por massa de madeira a.s.). Nos cozimentos realizados com uma carga AA igual a 17% usou-se um IS igual a 28%, enquanto que nos cozimentos realizados com uma carga AA mais baixa (14%) o IS usado foi de cerca de 30%. Não existe uma razão teórica para o aumento da sulfidez nos cozimentos realizados com carga AA mais baixa, tendo essa situação resultado de

um desacerto experimental no IS do licor branco a usar nos primeiros cozimentos realizados com a carga AA mais baixa. O perfil de temperatura dos cozimentos *kraft* convencionais incluiu uma rampa de aquecimento desde 40°C até à temperatura máxima igual a 160°C durante duas horas e um tempo a esta temperatura (designado por tempo de patamar) variável consoante o grau de deslenhificação pretendido (*vide* perfil de temperatura 1 na Tabela 7). Na Tabela 8 encontram-se as condições de operação usadas na realização destes cozimentos.

Tabela 8: Condições de operação dos cozimentos *kraft* convencionais.

Carga alcalina activa (como Na ₂ O)	17% e 14%
Índice sulfureto	28% a 30%
Actividade	90%
Razão líquido:madeira, L/kg a.s.	4:1

Na Figura 41 encontra-se a esquematização dos parâmetros avaliados na realização dos cozimentos *kraft* convencionais. Apenas algumas das pastas cruas foram seleccionadas para a quantificação de açúcares neutros, cujo procedimento experimental é análogo ao descrito na secção 2.1 para a quantificação de açúcares neutros na madeira.

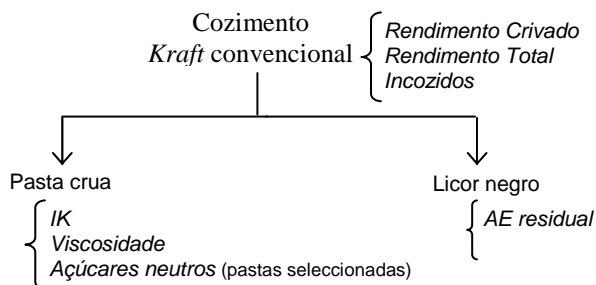


Figura 41: Parâmetros avaliados (a *itálico*) nos cozimentos *kraft* convencionais.

Duas das pastas cruas com IK elevado (IK~27 e IK~18) obtidas nos cozimentos *kraft* convencionais realizados com a carga AA mais elevadas foram sujeitas à deslenhificação com O₂ (*vide* secção 2.4).

2.3 COZIMENTOS *KRAFT* COM ADITIVOS

A selecção dos aditivos, testados para efeitos de aumento de rendimento do processo de cozimento *kraft*, foi feita com base na literatura que é bastante vasta neste assunto. Os aditivos usados incluíram a antraquinona (AQ), um tensioactivo comercial (cedido, gentilmente, pela *Nonatell*

rotulado como álcool etoxilado), o metanol, o metaborato de sódio e a ureia. O efeito da AQ no cozimento *kraft* realizado com licor negro também foi avaliado. O licor negro adicionado correspondeu a 25% do volume total de líquido no reactor e as quantidades de iões OH^- e HS^- nesse licor foram contabilizadas por forma a que as cargas totais de químicos adicionadas ao cozimento fossem similares às usadas no cozimento *kraft* realizado apenas com adição de AQ. A percentagem volumétrica de licor negro usada neste cozimento corresponde, aproximadamente, à percentagem volumétrica usada nos digestores contínuos das unidades portuguesas de produção de pasta.

As cargas de aditivo usadas encontram-se na Tabela 9. As condições de operação dos cozimentos aditivados (efectuados com adição de toda a carga de químicos, incluindo o aditivo usado, no início do cozimento) corresponderam a AA=17%; IS=28%; Actividade=90% e Razão L:M=4:1 L/Kg a.s. O perfil de temperatura usado foi o perfil de temperatura 1 apresentado na Tabela 7. Todos os cozimentos *kraft* aditivados foram realizados em duplicado. Na Figura 42 encontra-se a esquematização dos parâmetros avaliados na realização dos cozimentos *kraft* aditivados.

Tabela 9: Cargas de aditivos usadas.

Aditivo	Carga (% madeira a.s.)
AQ	0,1
tensioactivo	0,25
metanol	16 (5% v/v)
NaBO_2	3,9
Ureia	1,2

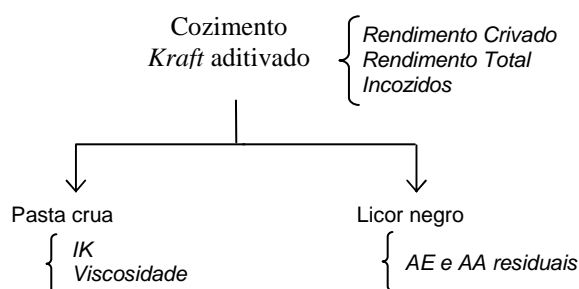


Figura 42: Parâmetros avaliados (a itálico) nos cozimentos *kraft* aditivados.

2.4 DESLENHIFICAÇÃO COM O_2

Os ensaios de deslenhificação com O_2 foram realizados sobre duas pastas, com graus de deslenhificação distintos, obtidas nos cozimentos *kraft* convencionais efectuados com AA=17% e IS=28% (*vide* secção 2.2).

A deslenhificação das pastas com O_2 foi realizada num sistema constituído por quatro digestores rotativos imersos num banho de água com controlo de temperatura. Foram feitos alguns ensaios preliminares para determinar a quantidade óptima de pasta a usar em cada digestor e a consistência da suspensão de pasta. Estes dois parâmetros influenciam, significativamente, o grau de mistura da suspensão de pasta, que deve ser tão elevado quanto possível. Uma vez que os reactores usados não possuem um sistema mecânico de agitação no interior, a agitação da

suspensão ocorreu apenas pelo movimento rotativo do sistema. Verificou-se que uma consistência da suspensão muito elevada criava um efeito de rolha no fundo do reactor, não permitindo qualquer movimentação da suspensão de pasta no interior deste. Por outro lado, uma consistência baixa limitava o processo de deslenhificação, pois a diminuição da consistência diminui a velocidade de difusão do O₂ do meio gasoso para a superfície da fibra [307]. Após vários testes concluiu-se que a quantidade óptima de pasta a usar em cada reactor correspondia a 35 g a.s. e que a consistência da suspensão que permitia um grau de mistura satisfatório era igual a 5%. A introdução do O₂ nos reactores foi feita à temperatura ambiente até que a pressão no interior do reactor igualasse 7-8 bar.

O perfil de temperatura dos ensaios de deslenhificação com O₂ consistiu numa rampa de aquecimento de 1°C/min desde 75°C até 105°C (temperatura máxima), permanecendo a esta temperatura durante uma hora. Em cada ensaio efectuado adicionou-se 0,5% de MgSO₄, por forma a minorar o efeito dos metais de transição, presentes na pasta crua, nas reacções de decomposição do peróxido de hidrogénio [270,285]. A carga de NaOH usada em cada ensaio foi optimizada de forma a obter-se o maior grau de deslenhificação possível, acompanhado de uma degradação mínima dos polissacarídeos.

Após o estágio de deslenhificação com O₂ as pastas foram filtradas e lavadas até que o pH da água de lavagem fosse inferior a 50 mS/cm. O filtrado foi recolhido para medição do pH e determinação da quantidade de NaOH residual. As pastas foram pesadas, tendo-se também determinado a humidade das mesmas para cálculo do rendimento do processo de deslenhificação com O₂. As pastas obtidas foram caracterizadas em termos de IK .

2.5 COZIMENTOS *KRAFT* COM REPARTIÇÃO DA CARGA AE (2 PONTOS DE ADIÇÃO)

Os cozimentos *kraft* efectuados com repartição da carga alcalina efectiva, com dois pontos de adição, envolveram duas fases (impregnação e deslenhificação) com adição de carga de químicos no início de cada uma dessas fases. O perfil de temperatura destes cozimentos consistiu numa rampa de temperatura desde 40°C até 120°C em aproximadamente 45 minutos, um tempo de patamar a 120°C igual a 45 minutos, nova rampa de subida de temperatura desde 120°C até 160°C em aproximadamente 15 minutos e, finalmente, um tempo de patamar a 160°C igual a 80 minutos (*vide* perfil de temperatura 2 apresentado na Tabela 7). O estágio do cozimento que engloba a primeira subida de temperatura e o tempo de patamar a 120°C foi designado por fase de impregnação, enquanto que o estágio procedente foi designado por fase de deslenhificação.

2.5.1 Fase de Impregnação

Os cozimentos foram interrompidos após a fase de impregnação de modo a estudar esta fase com mais detalhe. As condições de operação usadas na fase de impregnação foram seleccionadas assumindo que a carga AA a usar no cozimento completo (fase de impregnação e fase de deslenhificação) era igual a 14% e o índice de sulfureto igual a 30%, o que corresponde a uma carga AE total igual a 11,9% e a uma carga de Na₂S total igual a 4,2%.

Os cozimentos interrompidos após a fase de impregnação foram realizados com várias cargas alcalinas efectivas, mantendo a carga de Na₂S constante em dois níveis, correspondentes a duas séries de ensaios. Uma das séries foi realizada usando uma carga de Na₂S aproximadamente igual a 50% da carga total deste químico (~2,1%), enquanto que a outra série foi efectuada adicionando toda a carga de Na₂S nesta fase (~4,2%). Para cada uma das séries, as cargas alcalinas efectivas usadas variaram entre 45% e 100% da carga alcalina efectiva total (11,9%). Foram ainda realizadas fases de impregnação extremando as condições de operação no que diz respeito ao uso de cargas alcalinas efectivas mais elevadas (15% e 18%), de modo a avaliar o seu efeito nos parâmetros estudados. Na Tabela 10 apresenta-se, de forma detalhada, as cargas dos químicos usadas nas fases de impregnação realizadas.

Tabela 10: Cargas de químicos (expressas como Na₂O) adicionadas na fase de impregnação.

	AE total (%)	AE (%)	% da carga AE total	AA (%)
50% Na ₂ S	11,9	5,5	45	6,6
		6,6	55	7,7
		7,4	60	8,5
		7,9	65	9,0
		9,5	80	10,6
		10,8	90	11,9
		11,9	100	13,1
	15,0	15,0	100	16,1
	17,9	17,9	100	18,9
100% Na ₂ S	11,9	5,3	45	7,4
		6,5	55	8,6
		7,2	60	9,3
		7,7	65	9,9
		9,5	80	11,6
		10,7	90	12,8
		11,9	100	14,0
	14,9	14,9	100	17,0
	17,9	17,9	100	20,0

No final da fase de impregnação, a madeira parcialmente deslenhificada (ainda na forma de aparas) foi lavada exaustivamente até que a condutividade da água de lavagem igualasse a da água corrente, centrifugada durante aproximadamente 15 minutos e pesada. A humidade das aparas parcialmente deslenhificadas foi determinada para efeitos de cálculo da quantidade de madeira dissolvida na fase de impregnação. Uma parte da madeira parcialmente deslenhificada (~250g) foi seca ao ar até atingir o nível de humidade de equilíbrio (~10%) e foi moída num moinho de martelos (*Restsch SK1*). O serrim obtido foi peneirado de modo a obter a fracção com granulometria 40-60 mesh que foi usada para as análises de caracterização química. O licor de impregnação “exausto” foi recolhido, arrefecido até à temperatura ambiente e sujeito ao “teste ABC modificado”.

Na Figura 43 encontra-se a esquematização dos parâmetros avaliados na realização da fase de impregnação.

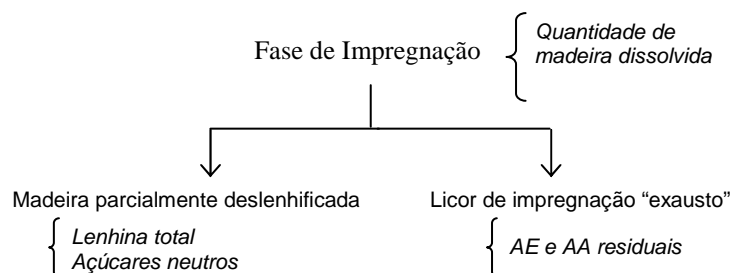


Figura 43: Parâmetros avaliados (a *itálico*) na fase de impregnação dos cozimentos efectuados com repartição da carga AA (2 pontos de adição de carga AA).

2.5.2 Cozimentos Completos

Os cozimentos completos (impregnação e deslenhificação) efectuados com repartição da carga AA por dois pontos de adição foram realizados segundo o esquema simplificado apresentado na Figura 44.

A primeira carga alcalina foi introduzida no início do cozimento com o licor de impregnação, cujo volume satisfazia uma razão líquido madeira igual a 4:1 L/kg a.s. No final da fase de impregnação foi retirado, pelo fundo do reactor, cerca de 2400 mL de licor, designado por licor de impregnação “exausto”. A segunda carga alcalina foi adicionada através do licor de deslenhificação, previamente aquecido a 170°C. A quantidade de químicos introduzida com o licor de deslenhificação assegurava, não só, a adição da segunda carga de químicos, mas também a compensação dos químicos activos (iões OH⁻ e HS⁻) removidos do sistema com a extracção de parte do licor de impregnação “exausto”. O volume de licor de deslenhificação adicionado foi igual a 2400 mL de forma a manter o hidromódulo constante ao longo do cozimento.

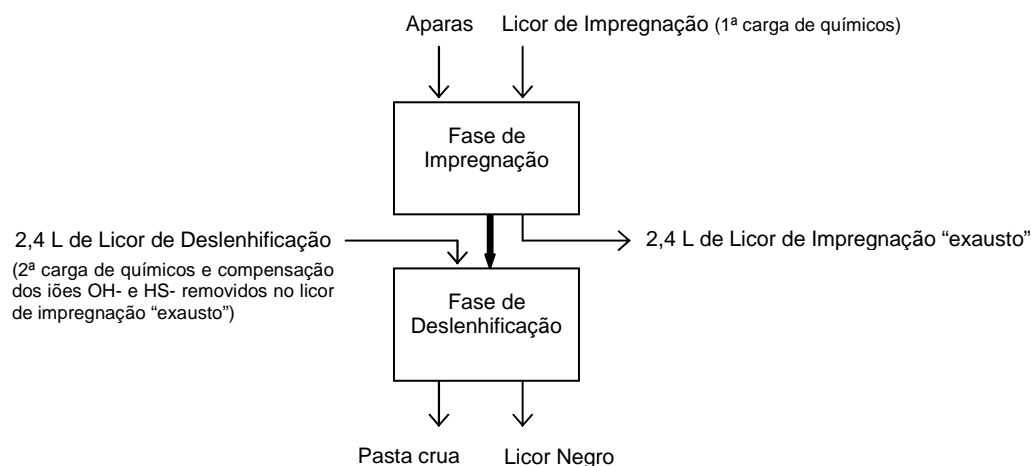


Figura 44: Esquema experimental dos cozimentos efectuados com repartição da carga AA (2 pontos de adição de carga AA).

Este esquema experimental para a realização dos cozimentos *kraft* com repartição da carga AA por dois pontos tenta reproduzir, até certo ponto, a tecnologia associada ao cozimento *Lo-Solids*, na medida em que a extracção do licor de impregnação “exausto” conduz à redução da quantidade de material orgânico dissolvido durante a fase principal do cozimento.

As cargas de químicos adicionadas no início de cada uma das fases encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11: Cargas totais de químicos (expressas como Na₂O) adicionadas nos cozimentos *kraft* efectuados com repartição da carga AA (2 pontos de adição de carga AA).

Referência do cozimento	AA total (%)	AE total (%)	Na ₂ S total (%)	Fase de impregnação		Fase de deslenhificação	
				NaOH (%)	Na ₂ S (%)	NaOH (%)	Na ₂ S (%)
Imp_45% + Bulk_55%	13,9	11,8	4,3	4,4	2,2	5,3	2,1
Imp_55% + Bulk_45%	14,6	12,4	4,4	5,5	2,2	4,7	2,2
Imp_60% + Bulk_40%	14,2	12,1	4,3	6,4	2,2	3,7	2,1
Imp_65% + Bulk_35%	14,1	11,9	4,2	6,8	2,2	3,0	2,0
Imp_80% + Bulk_20%	13,8	11,8	4,2	8,5	2,1	1,2	2,1
Imp_100% + Bulk_0%	14,9	12,9	4,2	10,8	2,2	0	1,9
Imp_60% + Bulk_40% (100% Na ₂ S)	14,0	11,8	4,4	5,1	4,2	4,5	0,2
<i>Kraft standard</i> (std)	14,0	12,0	4,2	9,8	4,2	----	---

Note-se que aos valores das cargas adicionadas na fase de deslenhificação, apresentadas na Tabela 11, já foi descontada a quantidade de químicos introduzida com o licor para compensar as perdas ocorridas com a remoção do licor de impregnação “exausto”. A compensação das espécies químicas activas removidas pelo licor de impregnação “exausto” foi feita com o objectivo de manter a carga alcalina efectiva total e o índice de sulfureto total aproximadamente constantes em todos os cozimentos realizados.

A maioria dos cozimentos foi realizada com 50% da carga total de Na_2S adicionada na fase de impregnação e a restante carga adicionada na fase de deslenhificação. Apenas o cozimento com a referência Imp_60% + Bulk_40% (100% Na_2S) e o cozimento *kraft standard*, efectuado com toda a carga de químicos adicionada no início do cozimento, foram realizados com a carga total de Na_2S adicionada na fase de impregnação. As cargas dos químicos usadas nestes cozimentos são apresentadas em detalhe na Tabela 11, onde a referência do cozimento explicita a repartição da carga alcalina efectiva efectuada nesse cozimento (na referência do cozimento Imp designa fase de impregnação e Bulk designa fase de deslenhificação). Por exemplo, o cozimento cuja referência é Imp_45% + Bulk_55% foi efectuado com 45% da carga alcalina efectiva total adicionada na fase de impregnação e os restantes 55% da carga alcalina efectiva total adicionados no início da fase de deslenhificação.

2.6 COZIMENTOS *KRAFT* COM REPARTIÇÃO DA CARGA DE Na_2S

Os cozimentos *kraft* efectuados com repartição da carga de Na_2S envolveram três fases (impregnação, deslenhificação e extracção) com adição de carga de químicos no início de cada uma dessas fases. Estes cozimentos foram realizados com o objectivo de avaliar o efeito da concentração de Na_2S nas fases de impregnação e de deslenhificação na *performance* do *E. globulus* no cozimento. O perfil de temperatura destes cozimentos foi igual ao usado nos cozimentos *kraft* efectuados com dois pontos de adição de carga de químicos, mas englobou uma fase adicional, designada por fase de extracção, na qual a temperatura foi programada de forma a diminuir de 160°C até cerca de 120°C durante, aproximadamente, 1 hora (*vide* perfil de temperatura 3 apresentado na Tabela 7).

A primeira carga alcalina foi introduzida no início do cozimento com o licor de impregnação, cujo volume satisfazia uma razão líquido:madeira igual a 4:1 L/kg madeira a.s. No final da fase de impregnação foi removido do sistema aproximadamente 2400 mL de licor de impregnação “exausto”, tendo sido imediatamente introduzido no reactor um volume igual de líquido (licor de deslenhificação), por forma a manter a razão líquido:madeira constante. A quantidade de químicos

introduzida com o licor de deslenhificação assegurava não só a adição da segunda carga de químicos, mas também a compensação dos químicos activos (íões OH^- e HS^-) removidos do sistema com o licor de impregnação “exausto”. No final da fase de deslenhificação foi novamente removido do sistema aproximadamente 2400 mL de licor de deslenhificação “exausto” e adicionado um volume igual de líquido (licor de extracção). A carga alcalina adicionada com o licor de extracção apenas serviu para compensar as perdas de químicos decorrentes da remoção do licor de deslenhificação “exausto” no final da fase de deslenhificação, não sendo contabilizada para efeitos de cálculo da carga alcalina total adicionada ao cozimento. Na Figura 45 apresenta-se um esquema simplificado do procedimento experimental associado a estes cozimentos.

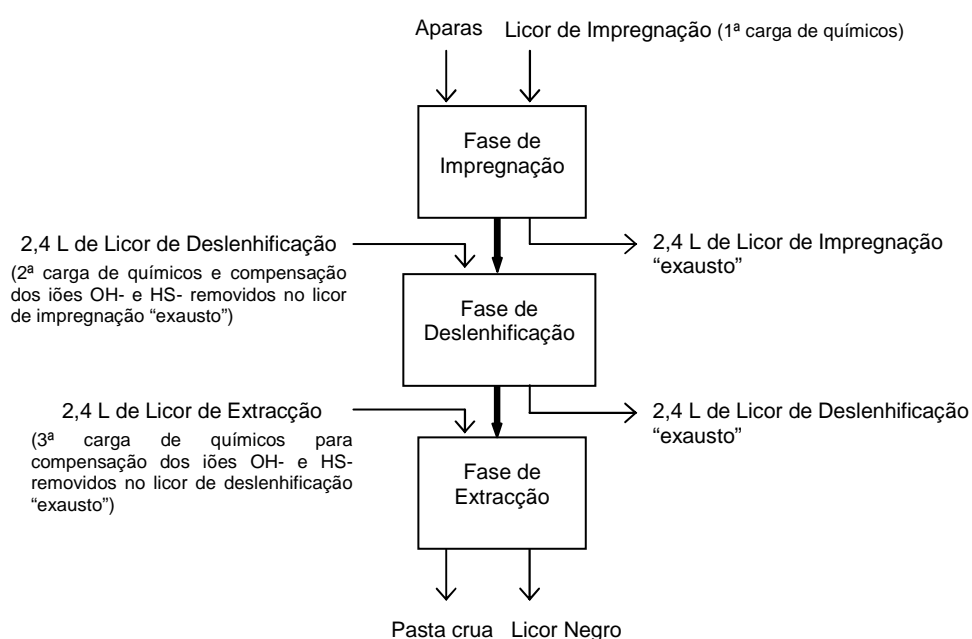


Figura 45: Esquema experimental dos cozimentos efectuados com repartição da carga AA (3 pontos de adição de carga AA).

As referências destes cozimentos dizem respeito às concentrações de Na_2S no início de cada uma das fases (Imp designa a fase de impregnação e Bulk designa a fase de deslenhificação). Os cozimentos foram realizados com três níveis de concentração de Na_2S na fase de impregnação (*vide* Tabela 12). A fase de impregnação efectuada com a concentração de Na_2S mais elevada (12 g Na_2O /L) foi designada por Imp_Hi. A carga máxima de Na_2S usada nesta fase corresponde à carga de composto usada num cozimento *kraft* convencional a operar nas seguintes condições: carga AA igual a 17%; IS igual a 28% e razão líquido:madeira igual a 4:1 L/kg a.s. A fase de impregnação efectuada com uma concentração de Na_2S intermédia (5,5 g Na_2O /L) foi designados por Imp_Med. A carga de Na_2S correspondente a esta concentração intermédia é cerca de metade

na carga de Na₂S máxima. A fase de impregnação efectuada sem qualquer adição de Na₂S foi designada por Imp_0.

Na fase de deslenhificação também foram usados três níveis de concentração de Na₂S (*vide* Tabela 12). A fase de deslenhificação designada por Bulk_Hi corresponde uma concentração de Na₂S no início desta fase entre 13 e 14 gNa₂O/L (a concentração máxima de Na₂S no início da fase de deslenhificação deveria ser igual à concentração máxima do composto na fase de impregnação, ou seja 12 gNa₂O/L, mas isso não foi conseguido devido a erros experimentais), a designada por Bulk_Med corresponde uma concentração de Na₂S inicial igual a 8-9 gNa₂O/L (a carga de Na₂S introduzida com o licor de deslenhificação deveria apenas compensar a carga deste composto removida no licor de impregnação “exausto”, tal não aconteceu na prática tendo-se acrescido ao sistema, devido a erros experimentais, uma carga de 0,7% de Na₂S com a adição desse licor) e a referenciada como Bulk_Lo corresponde a uma concentração de Na₂S inicial igual a 4 gNa₂O/L (o licor de deslenhificação não continha Na₂S na sua composição).

As cargas de químicos adicionadas no início das fases de impregnação e de deslenhificação são apresentadas na Tabela 12. Note-se que aos valores das cargas adicionadas na fase de deslenhificação, apresentadas nessa Tabela, já foi descontada a quantidade de químicos introduzida com o licor para compensar as perdas ocorridas na extracção de ~2,4L de licor de impregnação “exausto”.

Tabela 12: Cargas totais de químicos (expressas como Na₂O) adicionadas nos cozimentos *kraft* efectuados com repartição da carga AA (3 pontos de adição de carga AA).

Referência do cozimento	AA total (%)	AE total (%)	Na ₂ S total (%)	Fase de impregnação			Fase de deslenhificação		
				NaOH (%)	Na ₂ S (%)	Na ₂ S* (g/L)	NaOH (%)	Na ₂ S (%)	Na ₂ S** (g/L)
Imp_0+Bulk_Hi (1)	15,4	12,6	5,6	6,6	0,0	0	3,2	5,6	13,9
Imp_Med+Bulk_Hi (2)	15,4	12,3	6,1	5,5	2,1	5,3	3,8	4,0	13,4
Imp_Hi+Bulk_Hi (3)	15,8	12,5	6,5	4,3	4,8	12,0	5,0	1,7	13,6
Imp_Med+Bulk_Med (4)	14,6	12,4	4,5	5,5	2,2	5,5	4,7	2,3	9,3
Imp_Hi+Bulk_Med (5)	15,3	12,5	5,5	4,2	4,8	12,0	5,6	0,7	8,3
Imp_Hi+Bulk_Lo (6)	14,7	12,3	4,8	4,2	4,8	12,0	5,7	0,0	4,0

*) Concentração de Na₂S no início da fase de impregnação.

**) Concentração de Na₂S no início da fase de deslenhificação calculada por balanço mássico usando a concentração de Na₂S no licor de impregnação “exausto” e o volume rigoroso desse licor removido e a concentração de Na₂S no licor de deslenhificação e o volume rigoroso desse licor adicionado ao sistema.

A carga alcalina efectiva total adicionada (~12,5%), bem como a repartição desta carga (55%/45%) ao longo do cozimento foram mantidas aproximadamente constantes em todos os ensaios realizados. Por outro lado, a carga total de Na_2S adicionada ao cozimento apresentou alguma variação nos vários ensaios realizados. Os cozimentos “Imp_Med + Bulk_Hi (2)” e “Imp_Hi + Bulk_Hi (3)” foram realizados com uma carga total de Na_2S mais elevada (~6,3%) que a usada nos restantes cozimentos devido ao ajuste da concentração no início da fase de deslenhificação para o valor máximo considerado (valores a preto na Tabela 12). Os cozimentos “Imp_0 + Bulk_Hi (1)” e “Imp_Hi + Bulk_Med (5)” foram realizados com uma carga total de Na_2S intermédia (~5,6%) e apresentam-se a azul na Tabela 12. A carga de Na_2S mais baixa (~4,7%) foi usada nos cozimentos “Imp_Med + Bulk_Med (4)” e “Imp_Hi + Bulk_Lo (6)” e apresentam-se a cinza na Tabela 12. As diferenças ao nível da quantidade total de Na_2S adicionada aos cozimentos foram reflectidas na variação da carga alcalina activa total adicionada.

2.7 COZIMENTOS *KRAFT* COM REPARTIÇÃO DA CARGA AE (4 PONTOS DE ADIÇÃO)

Os cozimentos *kraft* efectuados com repartição da carga alcalina efectiva, com quatro pontos de adição, envolveram duas fases (impregnação e deslenhificação). O perfil de temperatura destes cozimentos foi igual ao usado nos cozimentos *kraft* efectuados com dois pontos de adição de carga de químicos (*vide* Figura 46). Em todos os cozimentos realizados a carga total de Na_2S foi adicionada no início do cozimento, juntamente com a primeira carga AE (ponto de adição 1 na Figura 46). A segunda carga AE foi introduzida no final da fase de impregnação (ponto de adição 2 na Figura 46), a terceira carga foi adicionada quando a temperatura do sistema atingiu o valor máximo igual a 160°C (ponto de adição 3 na Figura 46) e, finalmente, a quarta carga AE foi introduzida após 30 minutos de patamar a 160°C (ponto de adição 4 na Figura 46).

Os cozimentos foram realizados usando dois níveis distintos de carga alcalina activa total. Os cozimentos realizados com AA=14% e IS=30% (AE=11,9%) foram designados por Lo_AE, e os cozimentos realizados com AA=17% e IS=30% (AE=14,5%) designados por Hi_AE. O tempo de patamar à temperatura máxima foi fixado em 80 minutos, para o caso dos cozimentos realizados com a carga alcalina activa mais baixa. Por outro lado, por forma a obter pastas com graus de deslenhificação similares, nos cozimentos efectuados com a carga alcalina mais elevada o tempo de patamar a 160°C foi mantido em 50 minutos.

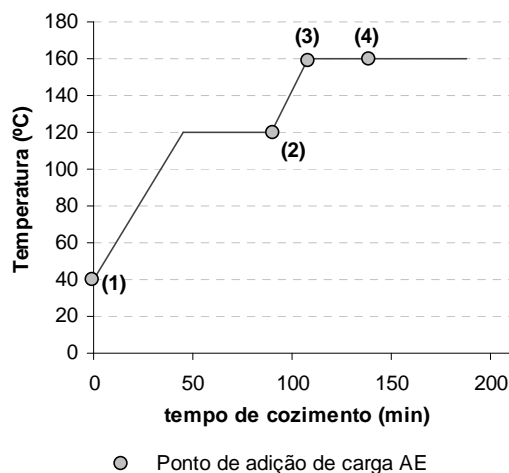


Figura 46: Perfil de temperatura dos cozimentos realizados com repartição da carga AE (4 pontos de adição).

Para cada uma das cargas alcalinas totais efectuaram-se três tipos de repartições de carga alcalina efectiva que resultaram nos perfis de alcalinidade efectiva A) 65%/15%/15%/5%; B) 65%/5%/10%/20% e C) 50%/15%/15%/20%. A repartição da carga AE correspondente ao perfil A teve por objectivo manter uma concentração AE baixa na fase final do cozimento, de modo a criarem-se condições de precipitação do material polimérico dissolvido não degradado na superfície das fibras. Por sua vez, a repartição da carga AE correspondente ao perfil B teve por objectivo manter uma concentração AE baixa durante o período inicial da fase principal do cozimento, para depois aumentar essa concentração para valores mais elevados na parte final do cozimento. Por fim, a repartição da carga AE correspondente ao perfil C serviu para uniformizar ainda mais o perfil de AE ao longo do cozimento, através da diminuição da concentração de AE na fase de impregnação.

Nestes cozimentos não se procedeu à extracção de licor “exausto” em nenhuma fase do processo. Na fase de impregnação (ponto 1 da Figura 46) introduziu-se um volume de licor correspondente a uma razão líquido:madeira igual a 4:1. Nos restantes pontos de adição de carga (2, 3 e 4 da Figura 46) adicionou-se cerca de 100 mL de licor concentrado e, como tal, considera-se que a razão líquido:madeira não foi, significativamente, alterada ao longo do cozimento.

Para comparação dos resultados obtidos foram, ainda, realizados cozimentos *kraft standard* (com adição da carga total de químicos no início do cozimento) com as duas cargas AA consideradas (Hi_Kraft std e Lo_Kraft std) e com um perfil de temperatura igual ao apresentado na Figura 46. Todos os cozimentos foram realizados em triplicado.

Os cozimentos foram interrompidos nos tempos de reacção coincidentes com os pontos de adição de carga AE, sendo cada cozimento interrompido um ensaio independente (*vide* Figura 47). A madeira parcialmente deslenhificada obtida em cada ensaio foi lavada, centrifugada e pesada, tendo-se, também, determinado a humidade da mesma de forma a poder calcular a quantidade de madeira dissolvida. Para cada cozimento interrompido foi recolhido o licor negro correspondente para determinação das concentrações residuais dos iões OH^- e HS^- . Cerca de 500 mL de licor negro foi borbulhado com N_2 e guardado a 4°C para, numa fase posterior, se proceder à precipitação e isolamento dos polissacarídeos dissolvidos nesse licor. Na Figura 47 encontra-se a esquematização dos parâmetros avaliados nas diferentes etapas dos cozimentos *kraft*.

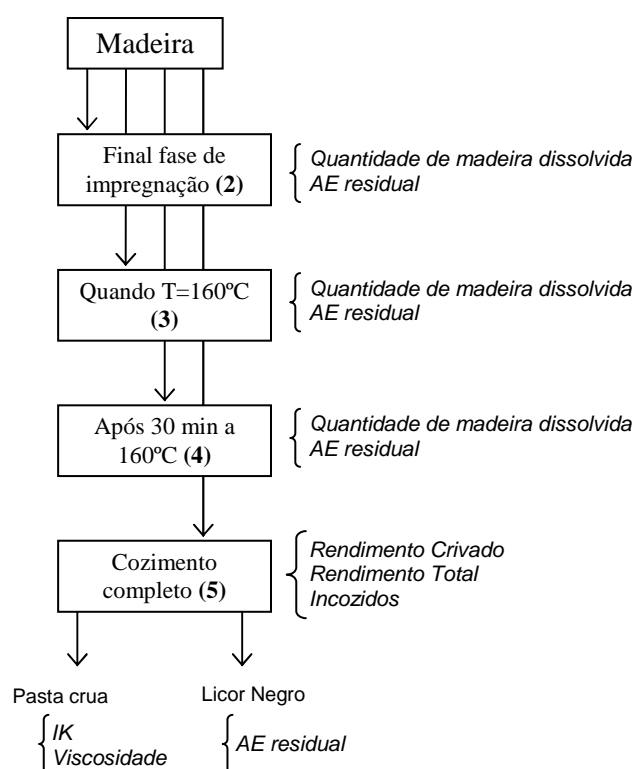


Figura 47: Parâmetros avaliados (a *itálico*) nas diferentes etapas dos cozimentos *kraft* efectuados com repartição da carga AE (4 pontos de adição).

2.8 COZIMENTOS *KRAFT* REALIZADOS COM AA=14% E IS=30%

Foram realizados três tipos de cozimento *kraft* efectuados com AA=14% e IS=30% para serem comparados entre si: Cozimento *kraft* com repartição da carga AE por quatro pontos de adição, segundo o perfil de alcalinidade efectiva A (65%/15%/15%/5%), designado por Lo_Rep AE perfil A; Cozimento *kraft* standard, com adição da carga total de químicos no início do cozimento,

designado por Lo_Kraft std e Cozimento *kraft* com adição de 0,1% (base massa de madeira a.s.) de antraquinona no início do cozimento, juntamente com a restante carga de químicos, designado por Kraft+AQ. Os cozimentos Lo_Rep AE perfil A e Lo_Kraft std correspondem aos cozimentos apresentados na secção anterior. Tal como foi feito para os cozimentos Lo_Rep AE perfil A e Lo_Kraft std, o cozimento Kraft+AQ também foi interrompido nos tempos de reacção coincidentes com os pontos de adição de carga AE do cozimento repartido, de modo a avaliar os mesmos parâmetros que os analisados nesses cozimentos (*vide* Figura 47). Na Figura 48 encontra-se a esquematização dos parâmetros avaliados em cada cozimento interrompido.

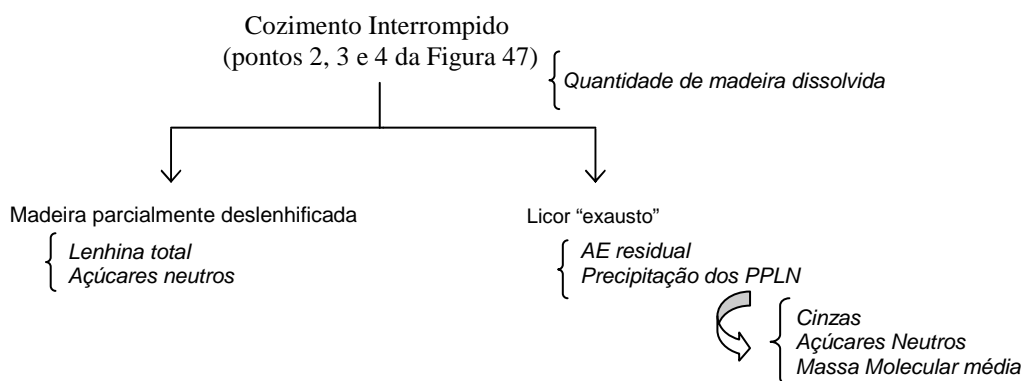


Figura 48: Parâmetros avaliados (a *itálico*) em cada cozimento interrompido.

Os polissacarídeos não degradados dissolvidos no licor negro (polissacarídeos precipitáveis), PPLN, foram isolados através de um procedimento experimental descrito por Engström *et al.* [131] que sofreu pequenas modificações. Adicionou-se, lentamente, cerca de 200 mL de 1,4-dioxano a 100 mL de licor negro. De seguida, a solução foi acidificada com ácido acético glacial até um pH próximo de 5, tendo-se deixado a solução resultante em repouso, a 4°C, durante 48 horas. Após este tempo, a fracção de polissacarídeos precipitados foi separada da solução mãe através de centrifugações sucessivas. O precipitado foi lavado sequencialmente com solução 1,4-dioxano/água (2:1), 1,4-dioxano, metanol e acetona. O resíduo obtido foi seco à temperatura ambiente sob pressão reduzida, na presença de pentóxido de fósforo. Após secagem procedeu-se à pesagem do resíduo para quantificação gravimétrica do mesmo.

A preparação da amostra para a determinação da massa molecular média dos PPLN envolveu a dissolução desta em *N,N*-dimetilacetamida, DMA, contendo aproximadamente 10% LiCl e diluição da solução resultante em DMA até uma concentração do resíduo de cerca de 5 mg/mL. A quantificação da massa molecular média dos PPLN foi realizada por cromatografia de permeação em gel (GPC) realizada num aparelho *PL-GPC 110 system* (Polymer Laboratories, Ltd) equipado

com duas colunas PLgel 10 μ m MIXED B 300 x 7,5 mm protegidas por uma pré-coluna Plgel 10 μ m. A temperatura das colunas, sistema de injeção e detector de índice de refração foi mantida a 70°C durante a análise. O caudal de eluente (solução de LiCl 0,1 M em *N,N*-dimetilacetamida) foi mantido constante e igual a 0,9 mL/min. A calibração da coluna analítica foi feita com polímeros *standard* (*pullulan*, *Polymer Laboratories*).

As pastas cruas obtidas nos diferentes tipos de cozimento foram solubilizadas em DMA, de modo a também serem analisadas por GPC. O procedimento experimental para a dissolução das pastas foi descrito por Kennedy *et al.* [308], com pequenas alterações. A cerca de 50 mg de pasta, com um teor de humidade próximo de 75%, adicionou-se 2 mL de água destilada, tendo-se deixado a suspensão em agitação durante aproximadamente 48 horas. Nesta fase inicial do procedimento, a adição de água à pasta tem por objectivo fazer o intumescimento das fibras, abrindo os interstícios interfibrilares [308]. O excesso de água foi removido por filtração após centrifugação da suspensão. De seguida, adicionou-se 2 mL de DMA à pasta e deixou-se a suspensão em agitação durante aproximadamente uma hora. Após este tempo a DMA em excesso foi removida por decantação e, posteriormente, por filtração. O procedimento de lavagem da pasta com DMA foi repetido oito vezes. Após a última lavagem da pasta com DMA adicionou-se 1 mL de DMA com LiCl a 10%, tendo-se observado a dissolução completa da amostra na solução. Antes da injeção da amostra no GPC, esta foi diluída por adição de 3 mL de DMA. A análise por GPC foi realizada no aparelho *PL-GPC 110 system* (*Polymer Laboratories*, Ltd) nas mesmas condições de operação que as usadas na determinação da massa molecular média dos PPLN.

As pastas cruas obtidas nos vários cozimentos *kraft* foram branqueadas usando uma sequência ECF do tipo D₀E₁D₁E₂D₂, para um objectivo de brancura ISO igual a 90% \pm 1%. O procedimento experimental deste processo de branqueamento é descrito no apêndice II.

As pastas brancas produzidas, por sua vez, foram sujeitas ao processo de refinação (ISO 5264/2) num refinador laboratorial do tipo PFI, para vários níveis de rotação do mesmo. Todas as pastas refinadas foram avaliadas ao nível da drenabilidade, medida pelo grau Schopper-Riegler (°SR) executado segundo a norma ISO5267/1, e ao nível de algumas propriedades estruturais e de resistência mecânica. As propriedades papeleiras das pastas foram realizadas de acordo com as normas que se apresentam na Tabela 13.

Na Figura 49 encontra-se a esquematização dos parâmetros avaliados desde o cozimento propriamente dito até à pasta branca refinada para os três tipos de cozimento efectuados com AA=14% e IS=30% apresentados nesta secção.

Tabela 13: Propriedades papeleras avaliadas e respectiva norma usada.

Índice de Mão	NP EN 20534
Resistência Ar <i>Gurley</i>	ISO 5636-5
Índice de Tracção	NP EN 1924-2
Índice de Rasgamento	NP EN 21974
Índice de Rebentamento	NP 687
Ligações Internas (<i>Scott</i>)	T 403 um

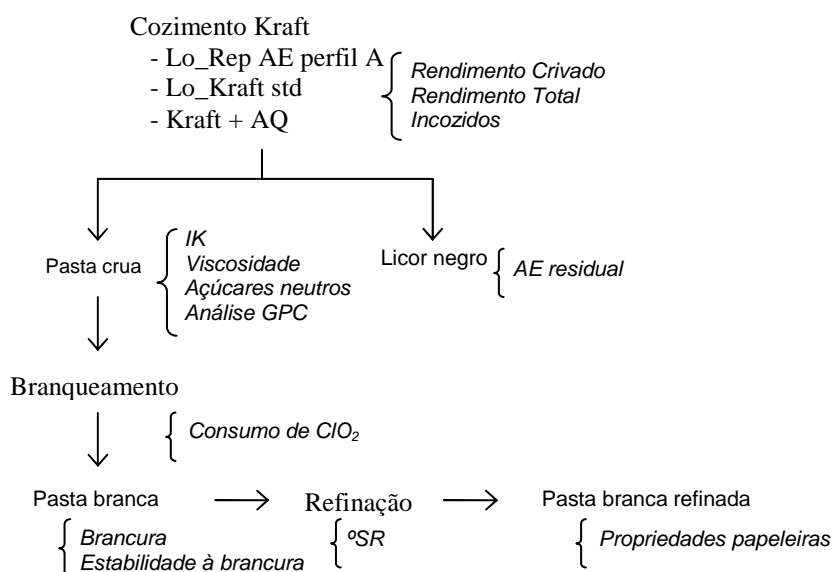


Figura 49: Parâmetros avaliados (a itálico) desde o cozimento até à obtenção da pasta branca refinada.

2.9 COZIMENTOS COM ADIÇÃO DE AQ E VÁRIOS NÍVEIS DE IS

A realização destes cozimentos teve como objectivo principal a avaliação do efeito da substituição de Na₂S por AQ no desempenho do *E. globulus* no cozimento *kraft*. A antraquinona, na forma de pó, foi dispersa em água e adicionada no início do cozimento juntamente com o licor branco. O perfil de temperatura usado nestes cozimentos corresponde ao perfil de temperatura 1 apresentado na Tabela 7, consistindo numa rampa de temperatura desde 40°C até 160°C em 120 minutos e num tempo de patamar a 160°C constante e igual a 60 minutos (cozimentos realizados com factor H constante).

Foram efectuadas duas séries de cozimentos, todos eles realizados com uma razão líquido:madeira igual a 4:1 L/kg a.s.. Na série I os cozimentos foram realizados com carga AA constante e igual a 16%, enquanto que na série II os cozimentos foram realizados com carga AE constante e igual a 13,6%. Foram usados quatro níveis de índice de sulfureto (30%, 20%, 10% e 0%) e as cargas de AQ variaram entre 0% e 0,4% (base massa de madeira a.s.). Na Tabela 14 e Tabela 15 apresenta-se as cargas de químicos usadas nas duas séries de cozimentos efectuados. Na Figura 50 encontra-se a esquematização dos parâmetros avaliados na realização dos cozimentos com adição de AQ e variação do IS do licor branco.

Tabela 14: Cargas de químicos usadas nos cozimentos efectuados com AA= 16,0% (série I).

IS (%)	AE (%)	NaOH (%)	Na ₂ S (%)	AQ (%)
30	13,6	11,2	4,8	0
20	14,4	12,8	3,2	0; 0,01; 0,03; 0,08; 0,15
10	15,2	14,4	1,6	0; 0,03; 0,05; 0,06; 0,08; 0,10; 0,15
0	16,0	16,0	0,0	0,10; 0,20; 0,40

Tabela 15: Cargas de químicos usadas nos cozimentos efectuados com AE = 13,6% (série II).

IS (%)	AA (%)	NaOH (%)	Na ₂ S (%)	AQ (%)
30	16,0	11,2	4,8	0
20	15,1	12,1	3,0	0,02; 0,03; 0,06; 0,10
10	14,3	12,9	1,4	0,04; 0,06; 0,08; 0,10; 0,15

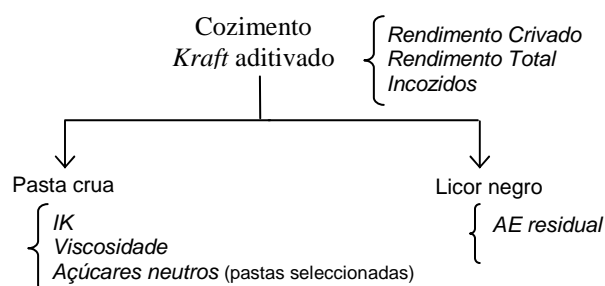


Figura 50: Parâmetros avaliados (a itálico) nos cozimentos *kraft* efectuados com AQ e variação do IS.

As pastas com IK similar obtidas com diferentes combinações de IS do licor branco e carga de AQ adicionada (série II) foram branqueadas usando uma sequência ECF do tipo D₀E₁D₁E₂D₂ (vide Apêndice II).

3 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

3.1 CARACTERIZAÇÃO SUMÁRIA DA MADEIRA DE *E. GLOBULUS*

A quantificação da lenhina total e dos açúcares, calculados como homopolissacarídeos, da madeira de *Eucalyptus globulus* foi realizada a partir do serrim desta madeira (fracção 40-60 mesh) após extracção com etanol/tolueno e os resultados são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16: Composição química da madeira extraída de *E. globulus* (% madeira a.s.).

Lenhina Total	21,8
Lenhina de Klason	19,7
Lenhina Solúvel	2,1
Monossacarídeos (forma anidra)	
Glucose	50,4
Xilose	14,2
Ramnose	0,3
Arabinose	0,4
Manose	1,1
Galactose	1,4

A composição da madeira incluindo lenhina, monossacarídeos, teor de cinzas e de extractáveis corresponde a 89,9% da massa total de madeira seca. A este valor deve, ainda, ser adicionado o teor de grupos acetilo e ácidos urónicos da madeira que não foram determinados experimentalmente, apesar de ambos contribuírem, significativamente, para a composição química global da madeira. Evtuguin *et al.* [21] quantificaram o teor de grupos acetilo na madeira de *E. globulus* em 3,5% e demonstraram que mais de 93% desta quantidade está ligada às xilanas, enquanto uma menor parte se encontra associada ao material pécico. Segundo os mesmos autores, a quantidade de ácidos urónicos ligados às xilanas é também significativa, pois estima-se que por cada oito resíduos de xilose exista um resíduo de ácido 4-*O*-metilglucurónico, correspondendo a

cerca de 19% da massa total da hemicelulose [21]. Usando os teores de grupos acetilo e de ácido 4-*O*-metilglucurónico, indicados pelos autores supracitados para a madeira de *E. globulus*, procedeu-se à normalização dos valores dos açúcares neutros apresentados na Tabela 16. Os valores calculados encontram-se na Tabela 17.

Tabela 17: Composição química da madeira de *E. globulus* (% madeira a.s.).

Extractáveis (etanol/tolueno)	1,3
Cinzas	0,2
Lenhina Total	21,5
Grupos acetilo	3,5
Monossacarídeos (forma anidra)	
Glucose	52,5
Xilose	14,8
MeGlucA	2,8
Ramnose	0,3
Arabinose	0,4
Manose	1,2
Galactose	1,4

A madeira de *E. globulus* apresenta uma quantidade de lenhina inferior à quantidade média encontrada para as madeiras folhosas, incluindo algumas espécies de eucaliptos [18,309,310]. Este facto, aliado à elevada reactividade da macromolécula [18,32,309,311], contribui de forma positiva para os rendimentos dos processos de cozimento [5] e de branqueamento desta madeira, bem como para uma maior poupança nos reagentes usados nestes processos de deslenhificação. Por sua vez, a aplicação de uma menor carga de químicos aos processos de deslenhificação reflecte-se, igualmente, de forma favorável nos rendimentos destes processos.

Tal como acontece com a lenhina, o teor de extractáveis da madeira em estudo também é bastante baixo, o que também se relaciona de forma positiva com o rendimento do cozimento.

O teor de glucose (calculada como homopolissacarídeo) apresentado tem origem não só na fracção celulósica da madeira, mas também nas glucanas e glucomananas que fazem parte da sua composição química. Num trabalho recente feito pelo nosso grupo de investigação [23] foi estimada a quantidade de glucomananas na madeira de *E. globulus*, assumindo uma relação entre as unidades de manose e glucose igual a 1,3:1. Os resultados obtidos nesse estudo permitiram concluir que as glucomananas são pouco abundantes nesta madeira, correspondendo apenas a cerca de 0,7% a 0,9% da massa de madeira seca. Por outro lado, esse mesmo trabalho demonstrou que as α -glucanas representam a segunda poliose mais abundante na madeira de *E. globulus*,

correspondendo a cerca de 4,5% da massa de madeira seca. Cerca de 80% das α -glucanas desta madeira são ramificadas em *O*-6 (amilopectina), sendo os restantes 20% constituídos por cadeias lineares de glucose (amilose) [23]. Apesar da contribuição das glucomananas e glucanas para o valor de glucose apresentado na Tabela 17, o elevado valor obtido permite prever uma quantidade de celulose na madeira de *E. globulus* elevada. Este facto é comprovado pelo trabalho de Pinto [9] que, ao efectuar a quantificação da celulose Kürschner-Höffner da madeira de vários eucaliptos, concluiu que a madeira de *E. globulus* nacional apresenta o valor mais elevado deste parâmetro. Pereira e Sardinha [312] também defendem que o *E. globulus* português é uma espécie particularmente rica em celulose, tendo determinado quantidades de celulose para esta madeira entre 49% e 59%. Já os resultados de Mansilla *et al.* [313] relativos à composição do *E. globulus* proveniente do Chile revelam uma composição em celulose dessa madeira mais modesta, apresentando uma gama de valores entre 41% e 50%.

A elevada quantidade de celulose na composição química na madeira de *E. globulus* nacional contribui de forma positiva para o rendimento do processo [2,314], bem como para a qualidade da pasta obtida.

O teor de xilose (calculada como homopolissacarídeo) apresentado na Tabela 17 constitui uma medida da hemicelulose mais abundante na madeira de *E. globulus*, a *O*-acetil-4-*O*-metilglucuronoxilana. Verifica-se que esta hemicelulose constitui cerca de 28% da quantidade total de polissacarídeos presentes da madeira de *E. globulus*. Consequentemente, as condições de operação dos cozimentos *kraft* que favorecem a retenção desta hemicelulose na fibra causam um impacto significativo no rendimento do processo.

A nível industrial a quantificação do teor de xilanas no material (madeira e pasta) é, geralmente, feita através da determinação de pentosanas. Este método engloba duas etapas: a destilação do furfural formado durante a hidrólise ácida a quente da amostra (as cadeias de celulose e hemiceluloses hidrolisam-se nos açúcares que as constituem que, em contacto com um ácido forte, originam compostos derivados do furano. As pentoses originam furfural e as hexoses dão origem a hidroximetilfurfural) e a quantificação do furfural no destilado recolhido. No entanto, este método possui algumas interferências que resultam na obtenção de valores pouco fiáveis. Por um lado, a formação do furfural pode ser afectada pela acessibilidade das xilanas no material a analisar. Por outro lado, durante a hidrólise ácida, as amostras de madeira e pasta originam produtos que interferem na quantificação do furfural. Os ácidos urónicos são transformados em furfural, originando interferências positivas. Adicionalmente, o hidroximetilfurfural é um composto quimicamente muito semelhante ao furfural que, dependendo do método de quantificação, também pode originar resultados por excesso [315-317]. Neste trabalho, determinou-se o teor de pentosanas

na madeira extraída através desta metodologia (a quantificação do furfural foi feita por titulação redox), tendo-se obtido um valor igual a 15,4%, que é superior ao valor de xilose obtido na quantificação de açúcares na amostra (14,2%) e inferior à soma da xilose com o teor de ácido 4-*O*-metilglucurónico nessa mesma amostra (16,9%). Esta metodologia para determinação do teor de xilanas, por ser morosa, pouco reprodutível e apresentar as interferências referidas, foi abandonada numa fase inicial do trabalho, tendo-se recorrido, sempre que necessário, à análise de açúcares neutros para avaliação da composição em polissacarídeos das amostras.

Aspectos a reter...

O *Eucalyptus globulus* apresenta uma composição química que torna o uso desta madeira na indústria de produção de pasta bastante rentável, na medida em que possibilita a obtenção de um rendimento total do cozimento elevado.

O *E. globulus* apresenta uma quantidade de lenhina inferior à quantidade média encontrada para outras madeiras folhosas, incluindo algumas espécies de eucalipto. Este factor distintivo, aliado à reactividade da macromécula no *E. globulus*, permitem que o cozimento desta madeira seja realizado em condições mais suaves que as usadas com outras madeiras folhosas, resultando numa maior preservação dos polissacarídeos na matriz fibrosa.

Paralelamente, esta madeira possui um teor de celulose elevado, o que também contribui, positivamente, para o rendimento do processo de cozimento. A quantidade de xilanas nesta madeira é significativa, constituindo cerca de 27% da quantidade total de polissacarídeos. As características estruturais das xilanas do *E. globulus*, aliadas às menores cargas de químicos e/ou temperatura de cozimento requeridas por esta madeira, dificultam a remoção destas hemiceluloses da parede celular das fibras, o que também se repercute, favoravelmente, no rendimento do cozimento *kraft*.

3.2 COZIMENTOS *KRAFT* CONVENCIONAIS

Os cozimentos *kraft* convencionais (toda a carga químicos introduzida no início do cozimento) de *E. globulus* foram realizados com duas cargas AA distintas iguais a 17% e 14%, mantendo o índice de sulfureto entre 28% e 30%. O tempo de patamar à temperatura máxima foi variável de modo a obter pastas com diferentes graus de deslenhificação.

3.2.1 Resultados dos cozimentos *kraft* convencionais

Nas Figuras seguintes apresentam-se os resultados referentes aos cozimentos *kraft* convencionais de *E. globulus* realizados com duas cargas AA (*vide* secção 2.2 da Metodologia Experimental).

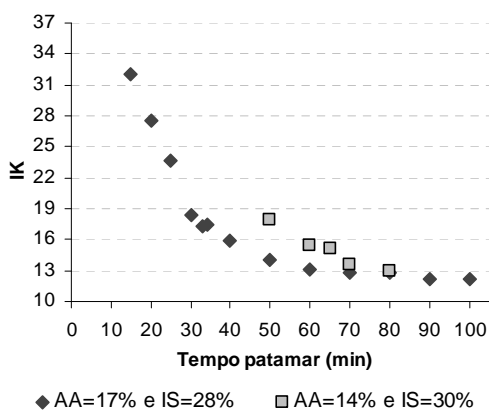


Figura 51: Curvas de deslenhificação dos cozimentos *kraft* convencionais realizados com duas cargas AA distintas.

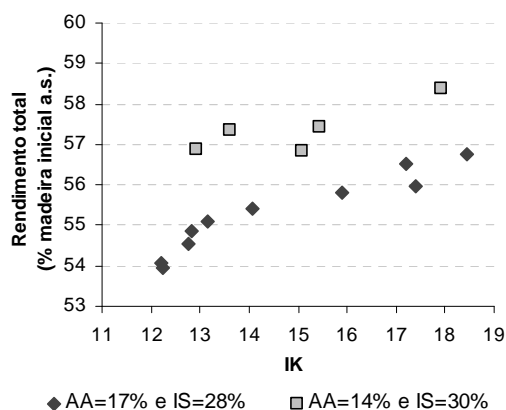


Figura 52: Rendimento total vs. IK dos cozimentos *kraft* convencionais realizados com duas cargas AA distintas.

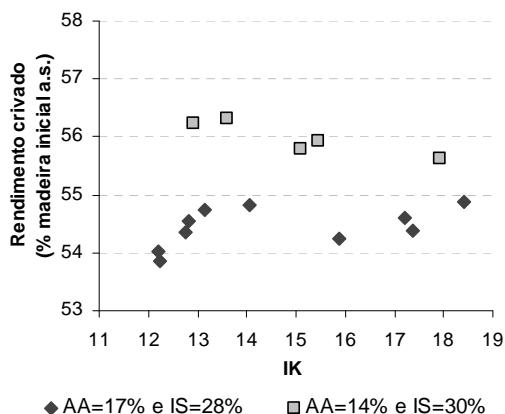


Figura 53: Rendimento crivado vs. IK dos cozimentos *kraft* convencionais realizados com duas cargas AA distintas.

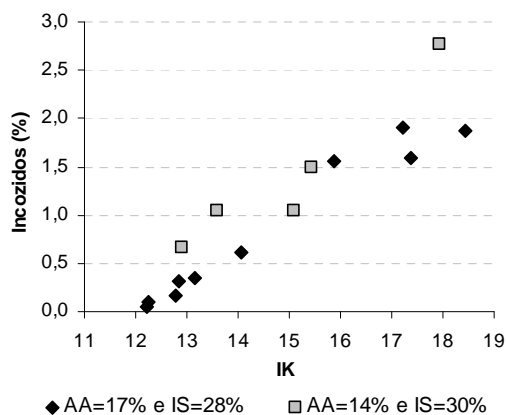


Figura 54: Teor de incozidos vs. IK das pastas obtidas nos cozimentos *kraft* convencionais realizados com duas cargas AA distintas.

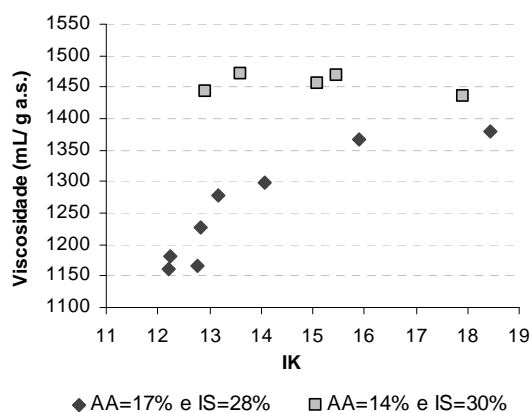


Figura 55: Viscosidade vs. IK das pastas obtidas nos cozimentos *kraft* convencionais realizados com duas cargas AA distintas.

A carga de Na_2S adicionada ao cozimento realizado com AA=17% e IS=28% (Na_2S =4,8%) é ligeiramente mais elevada que a adicionada ao cozimento efectuado com AA=14% e IS=30% (Na_2S =4,2%). Considera-se, no entanto, que as diferenças encontradas ao nível da selectividade dos cozimentos realizados com as duas cargas AA se devem, essencialmente, às diferentes cargas de alcalinidade efectiva usadas (cargas AE iguais a 14,5% e 12,0% para as cargas AA mais alta e mais baixa, respectivamente). Aliás, se a carga de Na_2S adicionada ao cozimento efectuado com AA=17% fosse igual à adicionada nos cozimentos efectuados com AA=14%, as diferenças ao nível da selectividade dos cozimentos seriam ainda mais acentuadas, já que a maior carga de Na_2S usada no cozimento realizado com AA=17% contribui para a maior velocidade de deslenhificação desse cozimento.

Como pode ser observado nas Figuras, a aplicação de uma carga alcalina activa mais baixa (14%) torna o cozimento mais selectivo pois, embora resulte numa menor velocidade de deslenhificação (maior valor de IK para igual tempo de patamar, *vide* Figura 51), conduz a uma maior preservação dos polissacarídeos. Essa preservação é traduzida quer pelos maiores rendimentos total e crivado (*vide* Figura 52 e Figura 53, respectivamente), quer pelas maiores viscosidades das pastas obtidas (*vide* Figura 55). Carvalho *et al.* [318] também mostraram que, para o *E. globulus*, a viscosidade da pasta depende de forma directa da carga alcalina efectiva e da temperatura, consubstanciando os resultados obtidos neste trabalho, no que diz respeito ao efeito da carga de químicos na qualidade da pasta obtida. A análise da Figura 54 permite, contudo, verificar que, previsivelmente, os cozimentos efectuados com a carga alcalina mais baixa dão origem a um teor de incozidos ligeiramente superior.

Na literatura são encontrados trabalhos que sugerem que, para a madeira de eucalipto, a carga AE é a variável do processo com maior influência no rendimento do mesmo [71,78]. Colodette *et al.* [71] alertam, no entanto, para o facto da aplicação de uma carga AE baixa, que se

manifesta numa concentração AE residual no licor negro também baixa, poder resultar num prejuízo da branqueabilidade ECF das pastas obtidas. Estes autores mostraram que a diminuição da concentração AE residual no licor negro conduz a uma diminuição do teor de grupos hidróxilo alifáticos e dos grupos carboxilo da lenhina residual da pasta que possuem um impacto positivo na aptidão ao branqueamento das pastas.

Para além da natureza da lenhina residual, a quantidade de ácido hexenurónico é outro factor que também afecta a branqueabilidade das pastas. No caso da madeira de *E. globulus* existem resultados que evidenciam que, para um mesmo grau de deslenhificação da pasta e para teores de lenhina residual superiores a 2%, o aumento da carga alcalina efectiva conduz a um aumento da quantidade de ácido hexenurónico na pasta. Para teores de lenhina na pasta mais baixos que 2% verifica-se uma diminuição da quantidade de HexA apenas nas pastas obtidas com cargas alcalinas efectivas muito elevadas [127]. Desta forma se conclui que a relação entre a carga alcalina efectiva e teor de HexA na pasta de *E. globulus* não é directa, devendo ser feita uma análise cuidada caso a caso.

3.2.2 Composição química das pastas cruas

As pastas cruas, com IK entre 19 e 11, obtidas nos cozimentos efectuados com uma carga alcalina activa mais elevada (AA=17% e IS=30%) foram caracterizadas em termos de açúcares neutros. Relativamente a estes cozimentos, a análise da Figura 51 permite constatar que a velocidade de deslenhificação da madeira diminui de forma evidente para valores de IK da pasta crua inferiores a cerca de 16. De acordo com o modelo cinético das três fases, pode estimar-se que as pastas com IK maior que 16 foram obtidas no final da fase mais selectiva do cozimento *kraft* (fase principal), enquanto que as pastas com IK mais baixo foram já obtidas na fase residual do processo.

Os valores de glucose e de xilose na fase sólida (pasta crivada e incozidos) foram calculados por balanço mássico usando, para tal, a composição química das pastas cruas crivadas e os rendimentos crivados e teor de incozidos obtidos em cada cozimento (*vide* Figura 56 e Figura 57). As barras de erro apresentadas nas Figuras dizem respeito ao desvio padrão das determinações experimentais.

Para o cálculo, por balanço mássico, da glucose e xilose na fase sólida recorreu-se a algumas hipóteses simplificativas. Assumiu-se que a composição química dos incozidos era, aproximadamente, igual à composição química da madeira (*vide* Tabela 17) e considerou-se que a composição química da pasta crivada apenas engloba lenhina e polissacarídeos. Os valores de açúcares na pasta crivada, calculados como homopolissacarídeos, foram normalizados de forma a

que o somatório dos açúcares fosse igual ao rendimento crivado menos a quantidade de lenhina total na pasta (este parâmetro foi calculado através da relação, específica para o *E. globulus*, entre a lenhina total e o IK da pasta crua [78]).

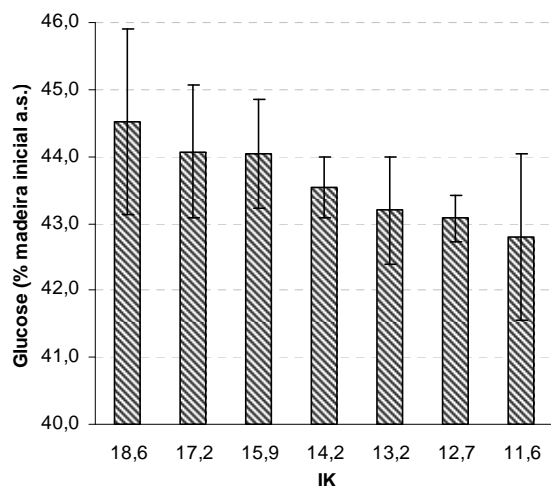


Figura 56: Teores de glucose (calculada como homopolissacarídeo, % m/m madeira inicial a.s.) na fase sólida dos cozimentos *kraft* convencionais realizados com AA=17% e IS=28%.

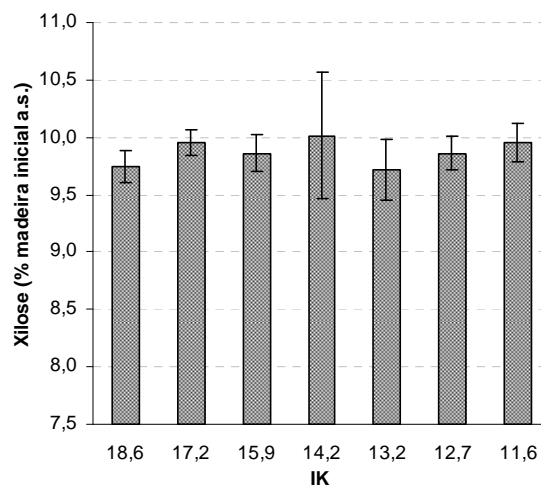


Figura 57: Teores de xilose (calculada como homopolissacarídeo, % m/m madeira inicial a.s.) na fase sólida dos cozimentos *kraft* convencionais realizados com AA=17% e IS=28%.

A análise da Figura 56 e Figura 57 permite concluir que, para a gama de valores de IK entre 19 e 11, a diminuição do rendimento total do cozimento *kraft* (*vide* Figura 52), por via da remoção dos polissacarídeos, se deve essencialmente à perda de celulose (a perda deste polissacarídeo explica cerca de 55% da perda total de rendimento). Este facto é corroborado pela diminuição de viscosidade com o aumento do grau de deslenhificação desta pastas (*vide* Figura 55). Uma vez que as pastas foram obtidas no final da fase principal e início da fase residual do cozimento torna-se expectável que a perda de celulose, manifestada na Figura 56 pela perda de glucose, seja devida às reacções de *peeling* secundário que ocorrem nas cadeias de celulose que sofreram clivagem glicosídica pelas reacções de hidrólise alcalina.

A Figura 57 indica que a retenção de xilanas na fase sólida é aproximadamente constante. Este facto pode ser explicado à luz das particularidades estruturais das xilanas do *E. globulus*, nomeadamente a existência de resíduos de ácido 4-*O*-metil- α -D-glucurónico substituídos na posição *O*-2 por unidades de galactose e glucose que poderão constituir pontes de ligação entre a xilana e outros polissacarídeos nas paredes celulares [21,22]. Por um lado, a existência dos grupos ácidos substituídos impede a propagação da reacção de *peeling* secundário, consequente das reacções de hidrólise alcalina que ocorrem durante a fase principal do cozimento. Paralelamente, as ligações entre a xilana e outros polissacarídeos dificultam a degradação ou dissolução deste

polissacarídeo durante o processo de cozimento. A prova cabal da protecção exercida por estes resíduos de ácido glucurónico na retenção das xilanas na matriz fibrosa foi apresentada por Pinto [9] que demonstrou que cerca de 50% dos resíduos de MeGlucA substituídos resistem ao processo de cozimento, enquanto que cerca de 80% dos resíduos de MeGlucA terminais são clivados ou transformados em HexA durante o processo.

Na literatura é muitas vezes referido que, para a madeira de folhosas, o menor rendimento dos cozimentos efectuados com maior carga alcalina efectiva se deve, principalmente, a uma maior remoção das xilanas da parede celular das fibras [61,64]. De modo a fazer essa avaliação para o caso do *E. globulus*, foram seleccionadas e caracterizadas em termos de açúcares neutros pastas com IK similar (IK~18, IK~16 e IK~13) obtidas em cozimentos realizados com cargas alcalinas activas distintas (*vide* Tabela 18).

Tabela 18: Resultados dos cozimentos *kraft* convencionais efectuados para o mesmo valor de IK objectivo, usando dois níveis distintos de carga AA.

AA (%)	Tempo de patamar (min)		Viscosidade (mL/g a.s.)		Rend Total (%)		Rend Crivado (%)		Inc (%)	
	17	14	17	14	17	14	17	14	17	14
IK~18	30	50	1380	1427	57,0	58,4	55,0	55,6	2,0	2,8
IK~16	40	60	1371	1468	56,0	57,4	54,8	56,0	1,2	1,4
IK~13	60	80	1226	1444	54,5	56,9	54,1	56,2	0,4	0,7

Na Figura 58 encontram-se os rendimentos em polissacarídeos dos cozimentos efectuados com os dois níveis de carga alcalina que foram calculados subtraindo a quantidade de lenhina na fase sólida (calculada através do IK da pasta crua [78] e teor de lenhina nos incozidos) ao rendimento total do cozimento.

A análise da Figura 58 permite, desde logo, constatar a elevada selectividade do cozimento efectuado com a carga alcalina mais baixa, pois o rendimento em polissacarídeos destes cozimentos

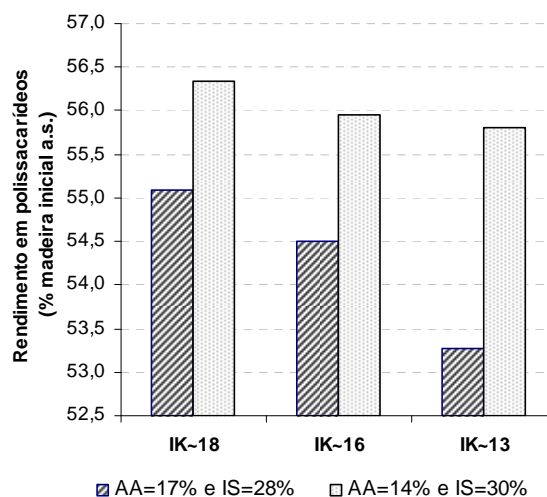


Figura 58: Rendimento em polissacarídeos dos cozimentos *kraft* convencionais realizados com dois níveis de carga alcalina.

não é significativamente alterado com o grau de deslenhificação da pasta. Para esta série de cozimentos verifica-se que a remoção da lenhina é responsável por cerca de 65% da diminuição do rendimento total incorrido no processo quando o IK da pasta diminui de 18 para 13. Na mesma gama de IK da pasta crua, verifica-se que o cozimento efectuado com a carga alcalina mais elevada apresenta uma diminuição significativa do rendimento em polissacarídeos que se deve, essencialmente, a uma diminuição da retenção de celulose na matriz fibrosa (*vide* Figura 56 e Figura 59).

Na Figura 59 e Figura 60 apresentam-se, respectivamente, os valores de glucose e xilose na fase sólida (pasta crivada e incozidos) calculados por balanço mássico. As hipóteses simplificativas associadas a este cálculo foram as mesmas que as usadas para a obtenção dos valores de glucose e xilose apresentados na Figura 56 e Figura 57. A análise destas Figuras permite, desde logo, concluir que, para pastas com igual IK, o maior rendimento dos cozimentos realizados com uma carga alcalina activa mais baixa se deve a uma maior retenção dos açúcares maioritários da pasta: xilose e glucose.

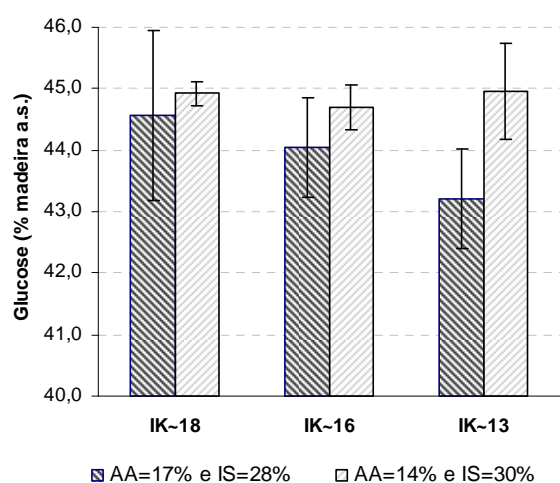


Figura 59: Teores de glucose (calculada como homopolissacarídeo, % m/m madeira inicial a.s.) na fase sólida obtida nos cozimentos *kraft* convencionais.

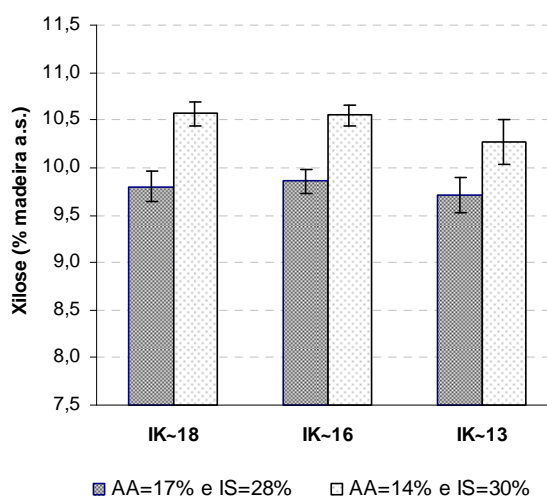


Figura 60: Teores de xilose (calculada como homopolissacarídeo, % m/m madeira inicial a.s.) na fase sólida obtida nos cozimentos *kraft* convencionais.

A Figura 60 permite constatar que, ao longo da gama de IK analisada, a retenção da xilana na fase sólida é aproximadamente constante para ambas as séries de cozimentos. Adicionalmente, verifica-se que esta retenção da xilose na fase sólida é excepcionalmente elevada, correspondendo a valores entre 65% e 71% da quantidade de xilose inicialmente presente na madeira. Como já foi referido, a elevada estabilidade da principal hemicelulose do *E. globulus* durante o cozimento *kraft*

deve-se, em larga medida, às suas características estruturais peculiares. Paralelamente, a elevada massa molecular das xilanas da madeira de *E. globulus* (~31 kDa) também contribui para os valores de retenção desta hemicelulose encontrados nas pastas cruas [18].

A Figura 60 também indica que as pastas produzidas com uma menor carga alcalina possuem uma maior quantidade de xilanas, contribuindo em cerca de 0,7% para o ganho de rendimento total destes cozimentos que se situa em cerca de 2% (*vide* Figura 52).

A celulose é, igualmente, mais estável nos cozimentos efectuados com menor carga alcalina. Este facto pode ser comprovado tanto pelas quantidades similares de glucose retida na fase sólida, correspondentes a pastas crivadas com diferentes valores de IK, dos cozimentos efectuados com AA=14% (*vide* Figura 59), bem como pelos valores de viscosidade aproximadamente iguais das pastas crivadas obtidas nesses cozimentos (*vide* Tabela 18). Deste modo, pode concluir-se que as condições dos cozimentos realizados com uma carga alcalina mais baixa minimizam a ocorrência das reacções de hidrólise alcalina e, conseqüentemente, as reacções de *peeling* secundário nas cadeias de celulose. A análise da Figura 59 permite, ainda, concluir que a contribuição da celulose para o maior rendimento dos cozimentos efectuados com carga alcalina mais baixa é tão mais significativa quanto menor é o IK das pastas obtidas.

Aspectos a reter...

A carga alcalina efectiva aplicada ao cozimento *kraft* tem um efeito determinante na selectividade do mesmo, ditada tanto ao nível do rendimento do processo, como ao nível da viscosidade da pasta obtida. Para uma gama de IK das pastas cruas entre 18 e 13, a diminuição da carga AE de 14,5% para 12,0% reflecte-se num ganho médio de rendimento total de cerca de 2% (base massa de madeira inicial a.s.). A perda de rendimento durante o final da fase principal e início da fase residual do cozimento *kraft* de *E. globulus* realizado com a carga AE mais elevada deve-se, essencialmente, à perda de celulose.

Para ambas as cargas AE ensaiadas verificou-se que a retenção das xilanas na fase sólida durante a fase final dos cozimentos se mantém aproximadamente constante, apresentando um valor mais elevado, em cerca de 0,7% (base massa de madeira inicial a.s.), nas pastas obtidas com a menor carga alcalina. A estabilidade das xilanas, bem como os elevados valores para a retenção desta hemicelulose na matriz sólida são explicados com base nas suas particularidades estruturais e elevada massa molecular média das cadeias deste polímero.

3.3 COZIMENTOS *KRAFT* COM ADITIVOS

Os cozimentos *kraft* aditivados foram efectuados com carga AA=17% e IS=28% (*vide* secção 2.3 da Metodologia Experimental). Os resultados destes cozimentos foram comparados com os obtidos nos cozimentos *kraft* convencionais realizados com a mesma carga alcalina e IS e encontram-se na Tabela 19 e na Figura 61 e Figura 62.

Tabela 19: Resultados dos cozimentos *kraft* com aditivos. Comparação com os resultados dos cozimentos *kraft* convencionais (cozimentos realizados com AA=17% e IS=28%).

Aditivo	Tempo patamar a 160°C (min)	Carga de aditivo (% madeira a.s.)	IK	Rend Total (%)	Rend Crivado (%)	Inc (%)
<i>Kraft</i> std	30		18,4	56,7	54,8	1,9
<i>Kraft</i> std	50		14,1	55,4	54,8	0,6
AQ	30	0,1	13,6	57,1	55,6	1,5
AQ+LN	30	0,1	13,8	57,1	55,6	1,5
tensioactivo	50	0,25	13,6	55,2	54,9	0,3
metanol	50	5 (v/v)	13,5	55,3	54,9	0,4
NaBO ₂	50	3,9	14,1	55,8	55,1	0,7
Ureia	50	1,2	14,9	56,1	55,4	0,7

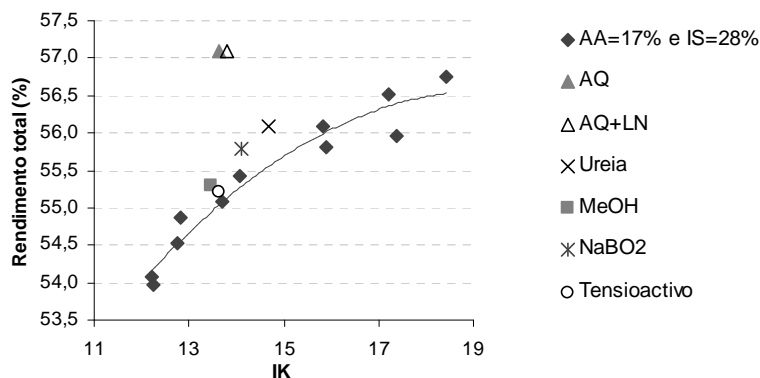


Figura 61: Rendimento total vs. IK dos cozimentos *kraft* aditivados e convencionais (AA=17% e IS=28%).

A adição de AQ ao cozimento *kraft* revela-se, tal como esperado, um método eficaz para o aumento do rendimento do processo, conduzindo a um aumento do rendimento total de cerca de 2% na base de massa de madeira inicial a.s. (*vide* Figura 61). Este efeito da AQ deve-se, não só, à estabilização dos polissacarídeos pelo aditivo, como também ao aumento da velocidade de deslenhificação (*vide* Figura 23) [179]. De facto, verifica-se que, para o mesmo tempo de

cozimento, o IK da pasta obtida com AQ é menor, em cerca de 5 unidades, que o obtido no cozimento *kraft* convencional (*vide* Tabela 19).

Na literatura especula-se sobre a hipótese da adição da AQ nos cozimentos que usam licor negro na impregnação das aparas ser menos efectiva do que no caso dos cozimentos *kraft* convencionais. A presença de elevadas quantidades de lenhina dissolvida no licor negro pode promover a ocorrência das reacções redox com o aditivo apenas no seio do líquido, reduzindo a eficácia deste tanto ao nível da retenção dos polissacarídeos na fibra, como ao nível do aumento da velocidade da reacção de deslenhificação na fase sólida [188,189]. Uma vez que a nível industrial o uso de licor negro, como fonte adicional de alcalinidade na impregnação das aparas, é uma prática usual avaliou-se o efeito do aditivo no cozimento *kraft* de *E. globulus* realizado com um volume de licor negro correspondente a 25% do volume total de líquido. Os resultados obtidos sugerem, todavia, que a adição de licor negro ao cozimento *kraft* de *E. globulus*, até 25% do volume total de líquido, não afecta a acção da AQ que continua a resultar num aumento de rendimento total na ordem dos 2% em massa de madeira a.s. (*vide* Figura 61). O efeito da AQ no desempenho da madeira de *E. globulus* no cozimento *kraft* foi avaliado com mais detalhe e os resultados obtidos encontram-se na secção 3.8 deste trabalho.

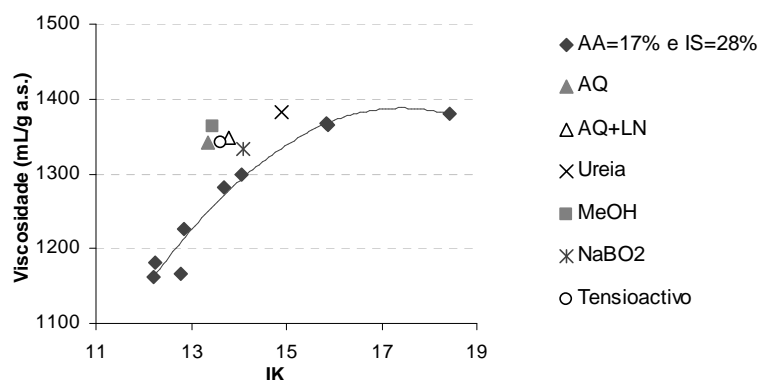


Figura 62: Viscosidade vs. IK das pastas obtidas nos cozimentos *kraft* aditivados e convencionais (AA=17% e IS=28%).

A adição de metanol ou de tensioactivo ao cozimento *kraft* conduzem a um aumento muito ligeiro da velocidade de deslenhificação, o que pode estar relacionado com o facto destes aditivos, por reduzirem as forças coesivas que se estabelecem entre superfícies moleculares, facilitarem a penetração do licor branco nas aparas [212-214]. Tal como se esperava estes dois aditivos também possuem algum efeito na diminuição do teor de incozidos, tornando o cozimento mais uniforme. O uso destes aditivos conduz à obtenção de pastas com viscosidades ligeiramente superiores às das pastas *kraft* convencionais (*vide* Figura 62).

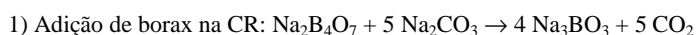
Todavia, os resultados apresentados na Tabela 19 permitem constatar que a adição de metanol ou de tensiactivo possui pouca influência ao nível do desempenho do *E. globulus* no processo de deslenhificação *kraft*. Uma possível explicação para o diminuto impacto destes aditivos no cozimento *kraft* de *E. globulus* centra-se na anatomia desta madeira, no sentido em que a existência abundante de vasos e raios lenhosos facilita, por si só, o fenómeno de penetração do licor nas aparas, tornando pouco evidente a acção de agentes promotores da diminuição da tensão superficial do licor.

A adição de ureia, por sua vez, conduz a uma diminuição ligeira da velocidade de deslenhificação (para o mesmo tempo de cozimento, o IK da pasta obtida com ureia é 0,8 unidades superior ao da pasta obtida no cozimento convencional – *vide* Tabela 19), o que pode ser explicado por aumento da força iónica do meio. No entanto, a adição de ureia promove a estabilização dos polissacarídeos, manifestada por um ligeiro aumento quer do rendimento total (*vide* Figura 61), quer da viscosidade da pasta obtida (*vide* Figura 62). Este efeito estabilizador deve-se, provavelmente, à reacção de condensação que envolve os grupos aldeído dos terminais redutores dos polissacarídeos e a ureia, minimizando as reacções de *peeling* nas cadeias polissacarídicas.

O metaborato de sódio, NaBO_2 é um sub-produto existente no licor branco quando se recorre a técnicas de autocaustificação do licor com borax¹ [319]. Dentro deste contexto, alguns autores têm investigado o efeito da adição deste composto ao licor branco ao nível do rendimento do processo e das propriedades da pasta crua obtida [320-322]. Em madeiras resinosas, a adição de metaborato de sódio dá origem a um aumento do rendimento crivado do processo que é atribuído a uma maior retenção das hexoses na pasta [322]. Todavia, em madeiras de folhosas, a adição da mesma carga de NaBO_2 não afecta quer o rendimento do processo, quer a composição química da pasta crua obtida [320,321].

A protecção dos polissacarídeos com adição de metaborato de sódio, encontrada para a madeira de resinosas poderá estar relacionada com a reacção deste composto com os grupos hidroxilo vicinais presentes na posição *cis*, como acontece nas unidade de manose, constituintes das glucomananos [7,323]. Esta reacção, por bloquear a posição C-2 do anel piranosídico da manose,

¹ Vários autores propõem a adição de borax na caldeira de recuperação, CR, com vista à formação de NaOH. Esta técnica mostra-se particularmente interessante quando a produção fabril está limitada pela capacidade do forno da cal. O borax adicionado reage com o carbonato de sódio, dando origem a Na_3BO_3 que, no tanque de dissolução do *smelt*, por sua vez, origina a formação de NaOH e NaBO_2 . As reacções envolvidas são:



pode minimizar as reacções de degradação destas hemiceluloses. Uma vez que as glucomanananas constituem as hemiceluloses mais abundantes na madeira de resinosas, torna-se expectável o efeito positivo da adição deste composto ao cozimento *kraft* destas madeiras.

A carga de NaBO_2 usada neste trabalho (*vide* Tabela 19) corresponde a um grau de autocaustificação igual a 35%. A escolha desta carga está relacionada com o facto de corresponder ao grau de autocaustificação máximo usado nos testes industriais. Adicionalmente, os aumentos ao nível da viscosidade e da temperatura de ebulição do licor negro, resultantes da aplicação desta carga de composto, não são significativos ao ponto de causarem problemas com depósitos no equipamento, nomeadamente nos evaporadores e bombas [324].

Tal como acontece para outras espécies de folhosas, como é o caso da bétula, a adição de metaborato de sódio ao cozimento *kraft* de *E. globulus* não possui um efeito marcante quer ao nível do aumento de rendimento, quer ao nível do aumento da viscosidade da pasta obtida.

Aspectos a reter...

De entre os aditivos testados no cozimento *kraft* de *E. globulus* a AQ destaca-se pelo seu efeito benéfico ao nível do rendimento do processo, dando origem a um ganho de rendimento total de cerca de 2% (base massa de madeira inicial a.s.) para uma pasta com IK de cerca de 14. A adição de licor negro ao cozimento *kraft* de *E. globulus*, até 25% do volume total de líquido, não afecta a acção positiva da AQ no aumento rendimento do processo de deslenhificação.

A adição de ureia ao cozimento *kraft* de *E. globulus* manifesta-se por um ligeiro aumento quer do rendimento total, quer da viscosidade da pasta obtida. Apesar deste aditivo apresentar um baixo custo, a elevada carga usada (1,3%), a par com a diminuição da velocidade de deslenhificação provocada (que se reflecte num menor ritmo de produção) e escasso aumento de rendimento (cerca de 0,4% na base de massa de madeira inicial a.s. para uma pasta com IK igual a 15), tornam o uso deste aditivo a nível industrial pouco promissor.

A existência de metaborato de sódio no licor branco como sub-produto da reacção de autocaustificação conduz a um aumento muito ligeiro do rendimento total da deslenhificação (cerca de 0,4% na base de massa de madeira inicial a.s. para uma pasta com IK igual a 14). Este resultado permite, todavia, concluir que o uso dessa técnica de caustificação nas unidades fabris cuja capacidade de caustificação limita a produção de pasta não acarreta prejuízos ao nível da *performance* da madeira no processo de cozimento *kraft*.

3.4 INTERRUPÇÃO DO COZIMENTO *KRAFT* E DESLENHIFICAÇÃO COM O₂

Os ensaios de deslenhificação com O₂ foram realizados sobre duas pastas, com graus de deslenhificação distintos, obtidas nos cozimentos *kraft* convencionais efectuados com AA=17% e IS=30% (*vide* Tabela 20). Estes ensaios tiveram por objectivo avaliar o ganho em rendimento total obtido com a interrupção do cozimento *kraft* para um valor de IK da pasta crua mais elevado que o normal (nas fábricas nacionais de produção de pasta o cozimento *kraft* da madeira de *E. globulus* é, geralmente, interrompido para um IK de cerca de 14) e posterior deslenhificação da pasta com O₂.

Os estágios de deslenhificação com O₂ foram efectuados usando uma consistência da suspensão igual a 5%. A introdução do O₂ nos reactores foi feita à temperatura ambiente até que a pressão no interior do reactor igualasse 7-8 bar. A temperatura máxima destes estágios foi igual a 105°C e o tempo de patamar a essa temperatura igual a uma hora. Em todos os ensaios foi adicionada uma carga de MgSO₄ igual a 0,5% (*vide* secção 2.4 da Metodologia Experimental).

A pasta 1 foi obtida por desfibrção mecânica das aparas após estas terem sido submetidas a um cozimento *kraft* com 20 minutos de patamar à temperatura máxima (fase principal do cozimento). Esta desfibrção, efectuada num refinador de discos, teve por objectivo a separação das fibras que não tinha ocorrido em elevada extensão. A pasta 2 foi obtida após a interrupção do cozimento *kraft* no final da fase principal, realizado com um tempo de patamar igual a 30 minutos. Esta pasta foi crivada de forma a remover os incozidos, pois as fibras já se encontravam individualizadas (o grau de deslenhificação da pasta 2 é mais elevado do que o da pasta 1).

Tabela 20: Pastas *kraft* obtidas com AA=17% e IS=30% sujeitas à deslenhificação com O₂ (Pasta 1 e 2).

	Tempo de patamar (min)	IK	Rend Total (%)	Inc (%)
Pasta 1	20	26,8	58,4	-
Pasta 2	30	18,4	56,7	1,9

Os resultados referentes ao primeiro estágio de O₂ das pastas 1 e 2 (*vide* Tabela 21) indicam que a deslenhificação das pastas ocorreu de forma bastante selectiva. A deslenhificação com O₂ resultou numa diminuição do IK em cerca de 50%, acompanhada de um diminuto prejuízo na remoção dos polissacarídeos da matriz fibrosa, tal como é indicado pelo elevado valor do rendimento do estágio de O₂ (~97%).

De modo a aumentar o grau de deslenhificação da pasta 1, esta foi submetida a um segundo estágio de deslenhificação com O₂ (carga de NaOH usada igual a 1,5%) que conduziu a um decréscimo adicional de 14% no IK da pasta (o IK final da pasta foi igual a 11,6), novamente, com

uma diminuta redução do rendimento total da deslenhificação (o rendimento do segundo estágio com O₂ foi igual a 98,8%). Na Figura 63 encontram-se os resultados da deslenhificação com O₂ das duas pastas *kraft*.

Tabela 21: Resultados do primeiro estágio de deslenhificação com O₂.

	Carga de NaOH (%)	IK	Grau de deslenhificação (%)	Rend Estágio O ₂ (%)	Rend Total deslenhificação (%)
Pasta 1	3,0	13,4	49,9	96,7	56,8
Pasta 2	2,0	9,9	46,3	97,3	55,2

Os valores de selectividade, calculada como a razão entre a diminuição do IK das pastas e a perda de rendimento total do processo, das fases principal e residual do cozimento *kraft* convencional (AA=17% e IS=28%) e dos estágios de deslenhificação com O₂ das pastas 1 e 2 são apresentados Tabela 22.

Tabela 22: Selectividades dos processos de deslenhificação.

		Selectividade $\Delta \text{IK} / \Delta \text{Rend. Total}$
Cozimento <i>kraft</i>	Fase Principal	6,2
	Fase Residual	2,0
Deslenhificação O ₂	Pasta 1 (estágio duplo)	6,7
	Pasta 2 (estágio simples)	5,7

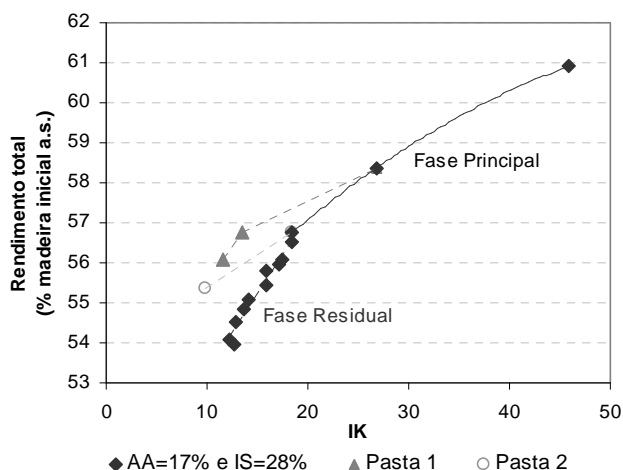


Figura 63: Deslenhificação com O₂ de pastas *kraft* convencionais.

Pode verificar-se que a selectividade da deslenhificação com O₂ (estágio duplo) da pasta 1 é apenas ligeiramente superior à da fase principal do cozimento *kraft*. Este facto, aliado a um grau de deslenhificação bastante limitado no segundo estágio de O₂, tornam a interrupção do cozimento

kraft no meio da fase principal e posterior deslenhificação com O₂ uma estratégia de aumento de rendimento pouco promissora. Neste ponto há que referir que o segundo estágio de O₂ a que a pasta 2 foi submetida não foi optimizado e que, em condições de operação optimizadas, talvez fosse possível atingir um maior grau de deslenhificação da pasta. De qualquer modo, os valores para o grau de deslenhificação máximo conseguidos com a tecnologia de deslenhificação com O₂ apresentados na literatura raramente ultrapassam os 70%.

A interrupção do cozimento *kraft* no término da fase principal e posterior deslenhificação com O₂ (pasta 2) revela-se, por outro lado, uma estratégia interessante para o aumento de rendimento do processo global de deslenhificação. Nesta estratégia é aproveitada a elevada selectividade do cozimento *kraft* durante a fase principal, recorrendo-se, no final desta, a um processo de deslenhificação mais selectivo que a fase terminal do cozimento (*vide* Tabela 22).

As selectividades da deslenhificação com O₂ da pasta 1 e 2 são ligeiramente diferentes, sendo sugerido, pelos valores apresentados na Tabela 22, que a pasta com menor grau de deslenhificação (pasta 1) apresenta uma selectividade mais elevada no processo com O₂. A diferença encontrada pode ser explicada à luz da natureza da lenhina residual e da quantidade de HexA presentes na pasta, já que estes resíduos ácidos não reagem com o O₂ e permanecem na pasta após o estágio de deslenhificação com este agente, contribuindo para o IK da pasta [325]. Todavia, a diferença ao nível da selectividade da deslenhificação com O₂ entre a pasta 1 e a pasta 2 não é significativa ao ponto de oferecer resistência ao facto da interrupção do cozimento *kraft*, para posterior deslenhificação com O₂, dever ser efectuada na etapa final da fase principal do cozimento e não numa etapa antecedente. Paralelamente aos motivos já enunciados, existem outras circunstâncias que tornam a deslenhificação da pasta com um IK mais baixo uma estratégia de aumento de rendimento economicamente mais atractiva. A pasta 1, antes de ser sujeita ao estágio de deslenhificação com O₂, foi sujeita a um desfibramento mecânico que é um processo que consome energia que, dada a conjuntura internacional actual, tem associado um custo bastante elevado. Adicionalmente, a quantidade de reagentes usados no estágio duplo, nomeadamente a carga de NaOH, foi significativamente mais elevada que a consumida na deslenhificação com O₂ da pasta 2, o que também contribui para a estrutura de custos mais elevada associada a essa estratégia.

Na Tabela 23 apresentam-se os rendimentos total e crivado associados a três estratégias de deslenhificação da madeira de *E. globulus* que foram sujeitas a uma análise sumária comparativa.

Tabela 23: Comparação de várias estratégias de deslenhificação.

Estratégia de deslenhificação	IK da pasta crua à entrada do branqueamento	Tempo de patamar (min)	Rend Crivado* (%)	Inc (%)	Rend Total (%)
A) Interrupção do cozimento <i>kraft</i> para IK~18 e posterior deslenhificação com O ₂	9,9	30	53,5	1,9	55,4
B) Prolongamento do cozimento <i>kraft</i> até IK~10	~ 10	> 50	53,2	~ 0	53,2
C) Cozimento <i>kraft</i> (ilustração da situação fabril)	14	50	54,8	0,6	55,4

(*) Relaciona-se com a quantidade de pasta à entrada do branqueamento.

A estratégia **A** corresponde à interrupção precoce do cozimento *kraft* (final da fase principal) e posterior deslenhificação com O₂. A pasta da estratégia **A** (correspondente à pasta 2 da Tabela 20) foi crivada antes do estágio de deslenhificação com O₂ e, como tal, apresenta um teor de incozidos (base massa de madeira inicial a.s.) bastante elevado. A estratégia **B** consiste no prolongamento do cozimento *kraft* até um valor de IK da pasta crua igual ao obtido na estratégia **A** (IK~10). O valor de rendimento total apresentado para esta estratégia foi calculado através da relação linear entre o rendimento total e o IK correspondente à fase residual do rendimento *kraft* realizado com AA=17% e IS=30%. Com base na Figura 54 (página 101) considerou-se, ainda, que no cozimento *kraft* correspondente à estratégia de deslenhificação **B** não há geração de incozidos.

O ganho de rendimento total obtido com a estratégia **A** relativamente à estratégia **B** é de cerca de 2,2% (base massa de madeira inicial a.s.), enquanto que o ganho em termos de rendimento crivado é bastante mais escasso. Como tal, o ganho da estratégia associada à deslenhificação com O₂ (**A**) relativamente ao prolongamento do cozimento *kraft* até valores de IK mais baixos (**B**) centra-se, sobretudo, na quantidade de incozidos gerada na crivagem da pasta após a interrupção do cozimento no final da fase principal.

Como já foi referido, numa situação fabril o cozimento *kraft* é, geralmente, interrompido para valores de IK da pasta crua próximos de 14 e, como tal, a comparação da estratégia **A** com a estratégia **B** não traduz, de forma realista, o impacto da adopção da estratégia associada à deslenhificação com O₂. Desta forma, a estratégia **C** tenta reproduzir a realidade industrial em que o cozimento *kraft* é interrompido para um valor de IK da pasta crua de cerca de 14.

A comparação entre a estratégia **A** e a estratégia **C** permite verificar que ambas conduzem a um mesmo valor de rendimento total, embora a estratégia que traduz a situação fabril (**C**) proporcione uma maior quantidade de pasta crivada a entrar no processo de branqueamento (a perda em rendimento crivado da estratégia **A** relativamente à **C** é de cerca de 1,3% em base de madeira a.s.). Desta forma, pode concluir-se que o sucesso da estratégia associada à interrupção precoce do cozimento *kraft* e posterior deslenhificação com O₂ se centra, sobretudo, na forma de valorização

da corrente de incozidos gerada. Apesar de actualmente, na maioria das unidades fabris nacionais, os incozidos estarem a ser usados como biomassa para a caldeira auxiliar, esta corrente pode ser reencaminhada para o topo do digestor e usada como fonte de material polissacarídico. Na literatura, outras formas apontadas para solucionar o problema dos incozidos incluem o uso de aditivos, de forma a tornar o cozimento mais uniforme, e a crivagem da pasta apenas após a deslenhificação com O_2 . Parsad *et al.* [278] ao submeterem uma pasta não crivada de madeira resinosa, com IK igual a 40 e 3,1% de incozidos, a um estágio de O_2 obtiveram uma redução de incozidos de 77% que aumentou para 96% quando essa mesma pasta foi submetida a dois estágios de O_2 .

Para a análise global das estratégias de deslenhificação **A** e **C** devem, ainda, ser incluídos os custos dos reagentes de branqueamento que são menores no caso da estratégia **A**, que usa O_2 (mais barato que o dióxido de cloro) e uma menor quantidade de dióxido de cloro no branqueamento ECF subsequente. Paralelamente há que acrescer o benefício económico associado ao facto do efluente do estágio de O_2 poder ser enviado para a caldeira de recuperação, bem como a poupança ao nível do tratamento de efluentes do branqueamento que, pelo facto do IK da pasta à entrada do processo ser menor, apresentam uma menor quantidade de compostos clorados.

A avaliação da qualidade das pastas em termos de viscosidade não foi efectuada e, como tal, esta estratégia para o aumento de rendimento do processo *kraft* de *E. globulus* carece de um estudo mais detalhado a esse nível. Paralelamente, uma vez que os incozidos gerados na crivagem da pasta 2 à saída do cozimento condicionam esta estratégia ao nível do ganho em rendimento crivado, também seria interessante avaliar o impacto da crivagem da pasta 2 só após a deslenhificação com O_2 na quantidade de incozidos gerados e no grau de deslenhificação obtido no estágio de O_2 .

Aspectos a reter...

A interrupção precoce do cozimento *kraft* (final da fase principal) e posterior deslenhificação com O_2 apresenta uma selectividade, medida como a razão entre a diminuição do IK das pastas e a perda de rendimento total do processo, mais elevada que a fase residual do cozimento *kraft* desta madeira. A deslenhificação com O_2 de uma pasta *kraft* com IK próximo de 18 resulta num decréscimo do grau de deslenhificação da pasta de cerca de 50% e num ganho de rendimento total de cerca de 2,2% (base massa de madeira inicial a.s.), relativamente ao obtido com o prolongamento do cozimento *kraft* até ser atingido um grau de deslenhificação na pasta similar (IK~10). Esta estratégia de deslenhificação apresenta um rendimento total similar ao obtido no cozimento *kraft* que originaria uma pasta com IK próximo de 14 e que constitui um critério de

comparação mais honesto, já que traduz de forma mais próxima a realidade industrial. O teor de incozidos gerado com a estratégia associada à interrupção precoce do cozimento e posterior deslenhificação com O_2 condiciona o ganho em rendimento crivado dessa estratégia e, como tal, o seu sucesso é, em larga medida, determinado pela valorização feita à corrente de incozidos produzida.

3.5 REPARTIÇÃO DA CARGA AE NO COZIMENTO *KRAFT* (2 PONTOS DE ADIÇÃO)

Os cozimentos *kraft* efectuados com repartição da carga alcalina activa envolveram duas fases (impregnação e deslenhificação) com adição de carga de químicos no início de cada uma dessas fases.

3.5.1 Efeito da carga AE na fase de impregnação

A nível industrial, e no caso dos digestores contínuos em particular, a implementação de alguns conceitos associados ao cozimento modificado é feita recorrendo a múltiplas adições de licor branco ao longo do digestor. Esta prática resulta na diminuição da carga de Na_2S na zona de impregnação do digestor o que, segundo alguns autores, pode ter consequências negativas na eficiência global do processo de deslenhificação.

Esta parte do trabalho teve por objectivo aprofundar o conhecimento acerca do efeito da carga de Na_2S e da carga alcalina efectiva no rendimento total e na selectividade da fase de impregnação do cozimento *kraft* de *E. globulus*. As condições de operação usadas na fase de impregnação foram seleccionadas assumindo que a carga alcalina efectiva total a usar no cozimento completo (fase de impregnação e fase de deslenhificação) era igual a 11,9% e o índice de sulfureto igual a 30%, o que corresponde a uma carga alcalina activa total igual a 14% (expressa como Na_2O) e a uma carga de Na_2S total igual a 4,2% (expressa como Na_2O). Foram realizadas duas séries de ensaios com diferentes cargas de Na_2S adicionadas nesta fase: uma das séries foi realizada com 50% da carga total de Na_2S usada no cozimento (2,1%, expressa como Na_2O); enquanto que a outra série foi realizada aplicando toda a carga de Na_2S na fase de impregnação (4,2%, expressa como Na_2O). Para cada uma das séries, a carga alcalina efectiva variou entre 5,5% e 11,9%. Foram ainda realizadas fases de impregnação extremado as condições de operação no que diz respeito ao uso de cargas alcalinas efectivas mais elevadas (~15% e ~18%), de modo a avaliar o seu efeito nos parâmetros estudados (*vide* secção 3.5.1 da Metodologia Experimental). A

razão líquido:madeira foi mantida constante e igual a 4:1 L/kg madeira a.s. em todos os cozimentos realizados.

Durante a fase de impregnação, a carga alcalina efectiva é rapidamente consumida não só nas reacções de deslenhificação, mas sobretudo nas reacções de neutralização dos produtos resultantes da degradação dos polissacarídeos, na hidrólise dos grupos acetilo (cerca de 60% a 70% dos grupos acetilo das xilanas do *E. globulus* são removidos durante a fase inicial do cozimento [326]), dissolução dos polissacarídeos mais acessíveis ou com menor peso molecular e nas reacções que conduzem à solubilização e/ou neutralização dos extractáveis da madeira [140], nomeadamente os ácidos gordos livres e esterificados e a maioria dos componentes pertencentes à fracção extractável fenólica.

Na Figura 64 apresenta-se o consumo da carga AE na fase de impregnação em função da carga AE introduzida nessa fase. Pode verificar-se que o consumo dos iões OH^- é independente da carga de Na_2S e que aumenta à medida que a carga adicionada também aumenta. Para cargas AE adicionadas baixas, o consumo dessa carga é quase completo e, como tal, a disponibilidade de reagente alcalino para as reacções com os componentes da madeira é muito limitada. Para além deste factor, uma concentração AE baixa não permite um completo intumescimento da madeira, inibindo os fenómenos de transferência de massa. A análise da Figura 64 (onde se inclui a linha diagonal) permite concluir que o consumo relativo de iões OH^- começa diminuir para cargas AE superiores a cerca de 5%, indicando que só a partir dessa carga existem iões OH^- em excesso no meio reaccional.

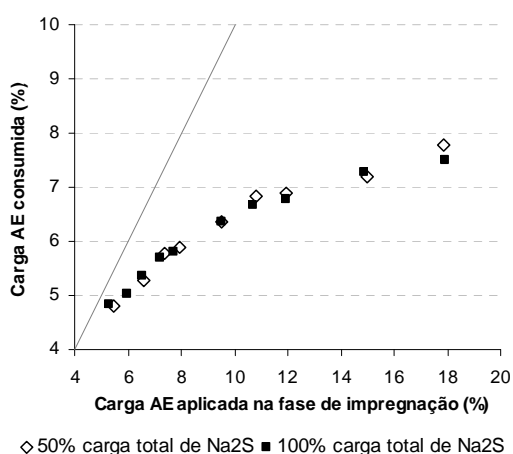


Figura 64: Consumo de AE na fase de impregnação para várias cargas AE aplicadas nessa fase. Efeito da carga de Na_2S .

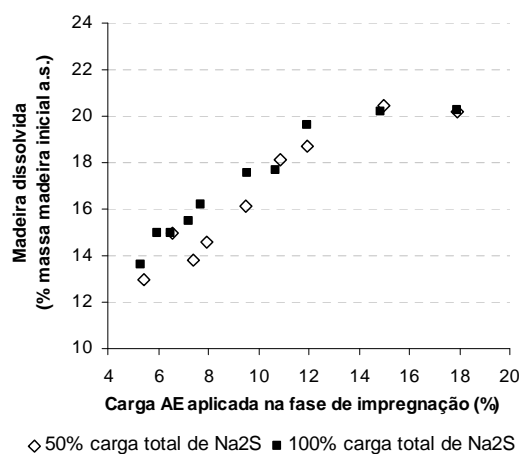


Figura 65: Massa de madeira dissolvida na fase de impregnação para várias cargas AE aplicadas nessa fase. Efeito da carga de Na_2S .

À medida que a carga AE adicionada aumenta, o intumescimento da madeira torna-se mais completo e a força motriz para as reacções de deslenhificação e de degradação dos polissacarídeos

também aumenta. Como consequência, a remoção de lenhina e de material polissacarídico da estrutura da parede celular das fibras aumenta, gerando uma porosidade adicional nas aparas que torna o transporte dos reagentes e dos produtos de reacção através da matriz fibrosa mais eficiente. Todos estes efeitos resultam no aumento da quantidade de madeira dissolvida com o aumento da carga AE, tal como se observa na Figura 65. Verifica-se, no entanto, que para cargas AE superiores a cerca de 15%, a quantidade de madeira dissolvida na fase de impregnação aproxima-se de um valor constante de cerca de 20%. A análise da Figura 65 permite, ainda, constatar que na gama de cargas AE mais baixas a quantidade de madeira dissolvida na fase de impregnação é menor na série de cozimentos realizados com 50% da carga de Na_2S , o que está directamente relacionado com a menor quantidade de lenhina removida da madeira nessas condições de cozimento (*vide* Figura 66).

Relativamente à quantidade de lenhina removida durante a fase de impregnação, a análise da Figura 66 permite verificar que este parâmetro aproxima-se de um valor constante à medida que a carga AE adicionada aumenta. O valor máximo de lenhina removida durante a fase de impregnação depende da carga de Na_2S usada, mas situa-se entre 20% e 23%. Estes valores são concordantes com os valores mencionados na literatura para a remoção da lenhina durante a fase inicial do cozimento *kraft* (20% a 25%) [80].

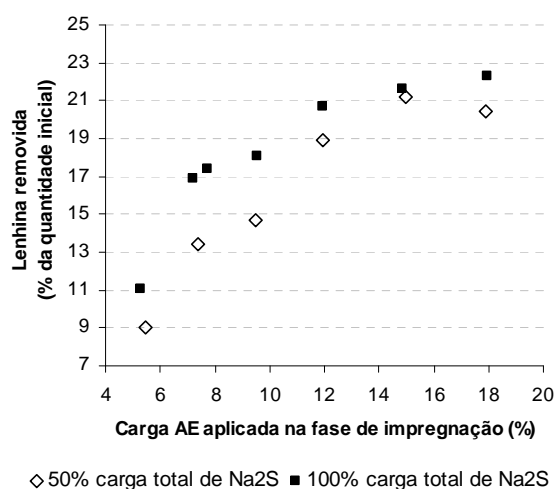


Figura 66: Remoção da lenhina durante a fase de impregnação para várias cargas AE aplicadas nessa fase. Efeito da carga de Na_2S .

Vários autores demonstraram que as estruturas da lenhina mais reactivas durante a fase inicial do cozimento são as estruturas éter α - e β -arilo com unidades fenólicas livres. As ligações éter do tipo α -arilo são rapidamente clivadas pela acção do ião OH^- e a velocidade desta reacção diz-se independente da concentração deste ião, desde que os grupos hidroxilos fenólicos da lenhina estejam completamente ionizados. Por outro lado, a clivagem das ligações β -arilo da lenhina ocorre

pela acção do ião HS^- , após a conversão da estrutura da lenhina no intermediário quinónico correspondente através da reacção com o OH^- [80]. Tal como acontece com a clivagem das ligações α -arilo da estrutura da lenhina, também a velocidade da reacção de clivagem das ligações β -O-4 dessa estrutura é independente da concentração de OH^- , desde que o substrato esteja completamente ionizado. A velocidade desta reacção também é independente da concentração de iões HS^- , assumindo que a concentração destes iões é a mínima necessária para reagir com todas as estruturas do tipo intermediário quinónico formadas. As reacções de degradação da lenhina que ocorrem na fase de impregnação são de extrema importância pois, para além de promoverem a fragmentação do polímero, também libertam novas estruturas com o grupo fenólico livre que sofrem o mesmo tipo de reacções. Deste modo, durante a fase inicial do cozimento, a fragmentação da lenhina apenas termina quando, na propagação das reacções de clivagem, se atinge uma unidade da lenhina que não é do tipo α - ou β -arilo [80].

Olm e Tistad [152] também demonstraram que, durante a fase inicial do cozimento *kraft* de pinho, a velocidade de deslenhificação era independente da concentração de AE e iões HS^- . As condições de operação dos cozimentos *kraft* realizados pelos autores supracitados incluíram uma variação da carga AE entre 13% e 41%, que constituem valores bastante superiores às cargas AE usadas neste trabalho. Adicionalmente, estes autores usaram uma razão líquido:madeira igual 20:1 L/kg madeira a.s. para manter a concentração AE aproximadamente constante durante a fase de impregnação. A escolha de um hidromódulo elevado para a realização destes cozimentos não permitiu que as reacções dos vários componentes da madeira fossem limitadas por indisponibilidade do reagente alcalino. O modelo cinético para a madeira de *E. globulus* desenvolvido por Nóbrega e Castro [151] também considera que a cinética da deslenhificação na fase inicial do cozimento é independente da concentração de AE e de iões HS^- nessa fase. Todavia, o desenvolvimento desse modelo também foi feito com base em cozimentos *kraft* realizados com cargas de químicos mais elevadas que as usadas neste trabalho (carga AA variou entre 14% e 22%, enquanto que o IS variou entre 17% e 40%). Desta forma a carga AE mais baixa usada na realização dos cozimentos foi igual a 12,6%.

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que para a madeira de *E. globulus*, usando uma razão líquido:madeira igual a 4:1 L/kg madeira a.s., a velocidade de deslenhificação na fase inicial do cozimento apenas é independente da carga AE para valores dessa carga superiores a 12% (*vide* Figura 66).

A análise da Figura 66 revela, ainda, outro aspecto importante relacionado com a carga de Na_2S aplicada na fase de impregnação. Contrariamente ao sugerido por alguns autores, a remoção

da lenhina da matriz fibrosa durante esta fase parece ser dependente da concentração de HS^- , sendo essa dependência mais acentuada na gama de cargas AE adicionadas mais baixas. Esta observação poderá ser explicada à luz da natureza altamente reactiva da lenhina da madeira de *E. globulus*, que possui uma proporção relativa das unidades S relativamente às unidades G e H mais elevada que a encontrada para outras folhosas, nomeadamente outras espécies de eucalipto [18,32,309,311]. De facto, verifica-se que mais de 80% das unidades fenilpropano da lenhina de *E. globulus* são do tipo siringilo que, devido à existência dos dois grupos metoxilo no anel aromático, favorecem as reacções de degradação da lenhina e minimizam as reacções de condensação entre fragmentos da mesma [18,32]. Por outro lado, a razão entre unidades não condensadas e unidades condensadas (razão nc:c) contendo o grupo fenólico livre da lenhina de *E. globulus* é elevada, relativamente a outras folhosas, o que também contribui para a reactividade da lenhina desta madeira [18,32,311]. Uma vez que a clivagem sulfidolítica é o mecanismo dominante de degradação das estruturas β -O-4, a elevada abundância destas estruturas na lenhina de *E. globulus* com as características citadas, tornam o efeito da concentração do ião HS^- na cinética inicial da deslenhificação, sobretudo na gama mais baixa de cargas AE, mais notório do que o observado para outras madeiras.

O efeito da carga AE na remoção dos principais polissacarídeos da madeira de *E. globulus* durante a fase de impregnação foi avaliado através da quantificação dos açúcares neutros presentes na madeira parcialmente deslenhificada obtida após essa fase. A composição em açúcares da amostra foi normalizada de modo a que a soma dos homopolissacarídeos igualasse o rendimento da impregnação (100% - % de madeira dissolvida na fase de impregnação) subtraído da quantidade de lenhina na amostra. Nesta abordagem de cálculo considera-se que os grupos acetilo e ácidos urónicos das xilanas, bem como a totalidade dos componentes extractáveis, são removidos durante a fase inicial do cozimento. Deve ser salientado, todavia, que esta aproximação não traduz o comportamento real dos componentes extractáveis e resíduos substituintes das xilanas durante esta fase do cozimento *kraft* da madeira de *E. globulus*. Por exemplo, um estudo efectuado pelo nosso grupo de investigação permitiu concluir que cerca de 30% a 40% dos grupos acetilo das xilanas de *E. globulus* resistem à hidrólise alcalina durante a fase inicial do cozimento *kraft* [326]. Por sua vez, a maioria dos resíduos de ácido metilglucurónico substituídos das xilanas resiste ao ataque alcalino, enquanto que apenas uma parte dos resíduos de ácido não substituídos são eliminados ou transformados em ácido hexenurónico durante esta fase do cozimento *kraft* [326]. Por fim, alguns dos componentes extractáveis, nomeadamente os pertencentes à família dos esteróis, são encontrados na pasta crua de *E. globulus*, indicando que uma parte dos componentes lipofílicos da madeira também resiste a todo o processo de cozimento [48].

As quantidades de glucose e de xilose retidas na fase sólida (madeira parcialmente deslenhificada) após a fase de impregnação do cozimento *kraft* encontra-se na Figura 67 A) e B), respectivamente.

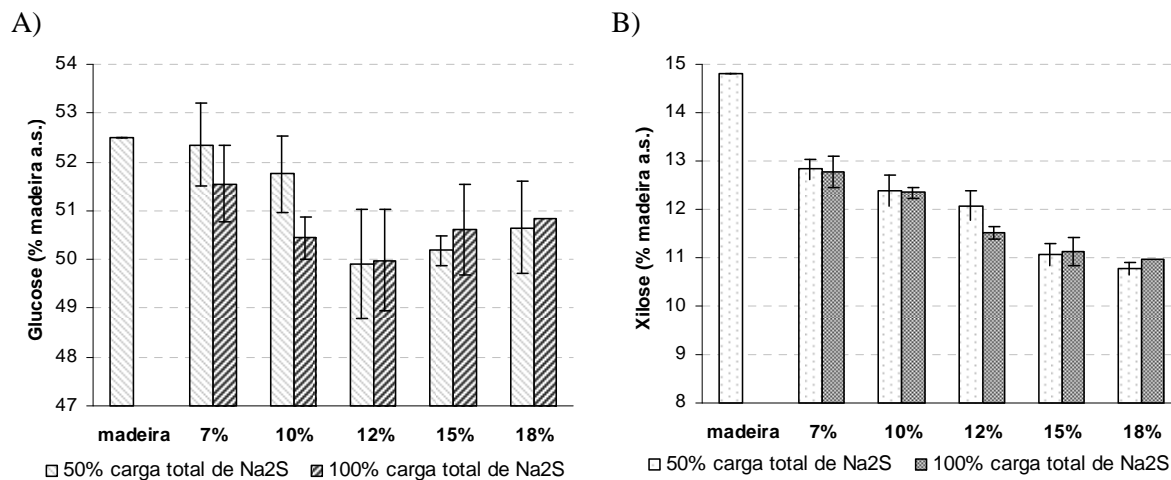


Figura 67: Teor de glucose (A) e de xilose (B) (como homopolissacarídeo, % m/m madeira inicial a.s.) na madeira parcialmente deslenhificada para várias cargas AE aplicadas na fase de impregnação.
Efeito da carga de Na₂S.

Na Figura 67 A) é apresentado o efeito da carga AE na quantidade de glucose na madeira parcialmente deslenhificada após a fase de impregnação. Como pode ser observado, a quantidade de glucose nas amostras diminui até valores de carga AE inicial de cerca de 10% a 12%, considerando-se que esta quantidade estabiliza para valores de carga AE superiores. Para os valores de carga AE mais baixos as reacções de degradação dos polissacarídeos, que levam à remoção de glucose da matriz fibrosa, estão limitadas pela diminuta quantidade de iões OH⁻ disponíveis no meio reaccional, bem como pelo intumescimento deficiente das aparas de madeira (*vide* Figura 64). Para cargas AE superiores a 12%, o rigor na quantificação da glucose nas amostras não permite avaliar correctamente o efeito da carga de Na₂S neste parâmetro. No entanto, as diferenças observadas para valores de carga AE inferiores a 12% podem resultar do facto de, para a mesma carga AE inicial, a matriz sólida da série efectuada com toda a carga de Na₂S aplicada no início do cozimento ser mais porosa devido ao maior grau de deslenhificação (*vide* Figura 66) e, como tal, os polissacarídeos se encontrarem mais acessíveis ao ataque alcalino, tendo como resultado uma menor quantidade de glucose na madeira parcialmente deslenhificada.

Os resultados apresentados na Figura 67 A) permitem constatar que durante a fase de impregnação a quantidade máxima de glucose removida da madeira (relativamente à quantidade de glucose presente inicialmente na madeira) se situa em cerca de 5%. Esta perda de glucose pode ser

atribuída não só à degradação de alguma celulose amorfa, facilmente acessível ao reagente alcalino, como também a reacções de dissolução e/ou *peeling* das cadeias de glucanas e de glucomananas presentes nesta madeira. Lisboa *et al.* [327] precipitaram e quantificaram os polissacarídeos dissolvidos no licor negro obtido em diferentes fases do cozimento *kraft* de *E. globulus*, tendo verificado que cerca de 10% da massa total dos polissacarídeos precipitados no licor negro recolhido após a fase inicial do cozimento corresponde a oligómeros de amilopectina. Como tal, é expectável que as glucanas presentes na madeira de *E. globulus* sejam as principais responsáveis pela perda de glucose durante a fase de impregnação do cozimento *kraft* desta madeira. Este comportamento da glucose na fase inicial do cozimento *kraft* é característico da espécie de *Eucalyptus*, não sendo observado para outras folhosas como a bétula [326].

O efeito da carga AE adicionada na fase de impregnação no comportamento das xilanas durante essa fase é avaliado através da quantidade de xilose na madeira parcialmente deslenhificada, que é apresentada na Figura 67 B). Esta figura mostra que a remoção de xilanas da madeira aumenta com a carga AE inicial, estabilizando para cargas AE superiores a cerca de 15%. Verifica-se que a quantidade máxima de xilanas removidas durante esta fase do cozimento corresponde a cerca de 27% da quantidade total de xilanas presentes na madeira de *E. globulus*.

A presença de resíduos de ácido 4-*O*-metilglucurónico e ácido hexenurónico ligados em *O*-2 às unidades terminais de xilose das cadeias de xilanas inibem a reacção de *peeling* nestas cadeias, pois impedem a isomerização em C-2 da unidade terminal que é um pré-requisito para a ocorrência da reacção. Enquanto a protecção dos resíduos de MeGlucA é apenas parcial, pois estes resíduos são clivados para temperaturas superiores a cerca 100°C [7,56,105], os resíduos de HexA apresentam uma maior resistência ao ataque alcalino e poderão constituir uma protecção mais eficaz à reacção de *peeling* nas cadeias de xilana [325]. Outra característica estrutural das xilanas das folhosas, incluindo o *E. globulus*, que as tornam menos susceptíveis à reacção de *peeling* primário reside na existência da sequência terminal $-(1\rightarrow3)-\alpha\text{-L-Ram}-(1\rightarrow2)-\alpha\text{-D-GalA}-(1\rightarrow4)-\beta\text{-D-Xyl}$ [17], pois a unidade de ácido galacturónico, substituído em C-2, torna a cadeia estável após a remoção do resíduo de xilose por reacção de *peeling* [108]. Deste modo, torna-se expectável que a remoção das xilanas durante a fase de impregnação do cozimento *kraft* de *E. globulus* seja atribuída, maioritariamente, à dissolução directa das xilanas mais acessíveis ou mais susceptíveis ao ataque do reagente alcalino.

O facto da quantidade de xilanas removida se manter aproximadamente constante para cargas AE mais elevadas parece contrariar a atribuição da perda de xilose nesta fase às reacções de dissolução directa das xilanas no licor de cozimento. No entanto, as particularidades estruturais da

xilana do *E. globulus* podem ajudar a explicar a constância de valores de remoção de xilose para cargas AE mais elevadas. Cerca de 25% a 35% da quantidade total dos resíduos de ácido 4-*O*-metilglucurónico da xilana desta madeira estão substituídos em *O*-2 por unidades de galactose ou glucose que podem constituir pontes de ligação entre esta hemicelulose e outros polissacarídeos da parede celular [21,22]. Segundo resultados obtidos no nosso grupo de investigação, a abundância relativa dos resíduos de MeGlucA substituídos durante a fase inicial do cozimento *kraft* de *E. globulus* mantém-se inalterada, atestando a importância destes resíduos na resistência da xilanas ao ataque alcalino [326]. Para além desta característica estrutural, a elevada massa molecular média das xilanas desta madeira também contribui para a estabilidade desta hemicelulose às reacções de dissolução no licor de cozimento.

Relativamente ao efeito da carga de Na₂S na remoção das xilanas da madeira, os resultados da Figura 67 B) indicam que, tal como esperado, os iões HS⁻ não exercem qualquer efeito na protecção ou degradação desta hemicelulose.

3.5.2 Efeito da distribuição de carga AE no cozimento

O efeito da distribuição da carga AE ao longo do cozimento na *performance* do *E. globulus* ao cozimento foi avaliada através da realização de cozimentos *kraft* com adição de carga de químicos em dois pontos coincidentes com o início das fases de impregnação e deslenhificação (*vide* secção 2.5.2 da Metodologia Experimental). No final da fase de impregnação destes cozimentos foi extraído do reactor cerca de 2,4L de licor de impregnação “exausto” e introduzido um volume igual de licor “fresco” (licor de deslenhificação), de modo a manter a razão líquido:madeira constante ao longo do cozimento. A composição química do licor de deslenhificação assegurava, não só, a introdução da segunda carga de químicos, como também compensava a quantidade de iões OH⁻ e HS⁻ removidos do meio reaccional com o licor de impregnação “exausto” extraído. Este procedimento para a compensação dos iões quimicamente activos foi efectuado com o intuito de manter a carga total de químicos adicionada constante em todos os ensaios realizados (*vide* Tabela 24). Desta forma, todos os cozimentos foram realizados com uma carga AE constante aproximadamente igual a 11,9% e com uma carga total de Na₂S também constante e igual 4,2% (estas condições de operação correspondem a uma carga AA total igual a 14% e um IS total igual a 30%). O perfil de temperatura destes cozimentos é apresentado na Figura 69. Todos os cozimentos foram efectuados com um tempo de patamar à temperatura máxima constante e igual a 80 minutos (cozimentos realizados com Factor H constante).

A avaliação da repartição da carga AE no cozimento *kraft* foi feita mantendo o perfil da concentração de Na₂S aproximadamente constante na maioria dos cozimentos (perfil de Na₂S 1

apresentado na Figura 68). Este perfil de concentração corresponde à adição de 50% da carga total de Na_2S no início da fase de impregnação e adição da restante carga de composto (50%) no início da fase de deslenhificação. Apenas o cozimento com referência Imp_60%+Bulk_40% (100% Na_2S) e o cozimento *standard* foram efectuados com adição da carga total de Na_2S no início do cozimento (perfil de Na_2S 2 apresentado na Figura 68). Para cada cozimento referenciado na Figura 68, a concentração de Na_2S no início da fase de impregnação foi calculada com base na carga de composto adicionado nesta fase e a razão líquido:madeira (4:1) usada; Por sua vez, a concentração de Na_2S no final desta fase foi determinada por titulação do licor de impregnação “exausto” extraído. A concentração de Na_2S no início da fase de deslenhificação foi calculada por balanço mássico, usando, para tal, a concentração de Na_2S no licor de impregnação “exausto”, o volume deste licor que permaneceu no reactor (4L – Volume de licor de impregnação “exausto” extraído), a concentração inicial de Na_2S no licor de deslenhificação adicionado e o volume desse licor adicionado (2,4L). Finalmente, a concentração de Na_2S no final da fase de deslenhificação foi obtida por titulação do licor negro extraído do reactor no final do cozimento.

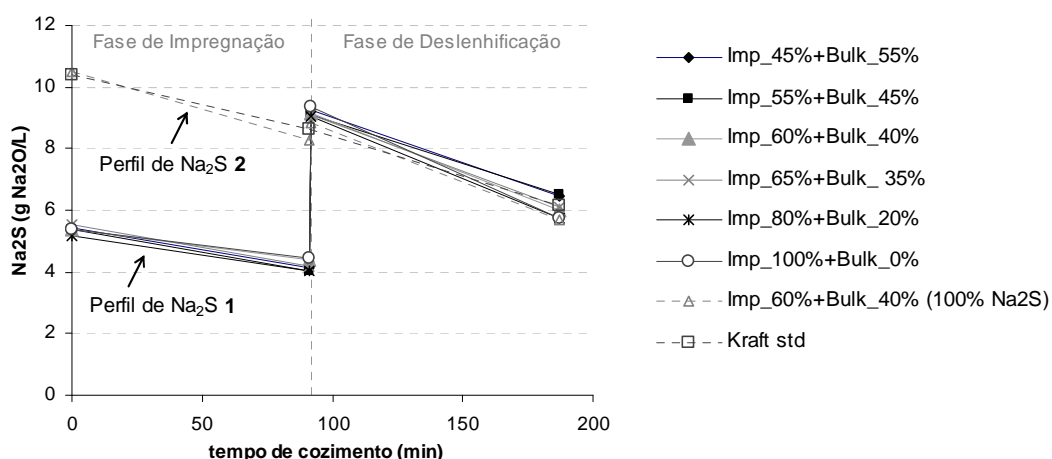


Figura 68: Perfis da concentração de Na_2S nos cozimentos efectuados com dois pontos de adição de carga (condições globais de alcalinidade e sulfuridade constantes).

A análise da Figura 68 indica que, contrariamente ao enunciado por alguns autores, o consumo de Na_2S ao longo do cozimento *kraft* não é nulo. O consumo de iões HS^- está relacionado com a formação de tiolenhinas, que se podem encontrar dissolvidas no licor negro ou retidas na fase sólida. Para além deste aspecto, durante o cozimento *kraft* também ocorrem reacções de formação de compostos que contêm enxofre, indisponibilizando iões HS^- . Tais reacções incluem a formação de compostos reduzidos de enxofre (TRS) [7] e de polissulfuretos provenientes da reacção dos iões HS^- com o enxofre elementar libertado na clivagem sulfidolítica da ligação β -O-4

da lenhina em estruturas com o grupo fenólico livre [80] e em estruturas eterificadas contendo um grupo carbonilo na posição α [87].

Na Figura 69 apresentam-se os diferentes perfis da concentração AE dos cozimentos realizados. Note-se que as fases de impregnação dos cozimentos cujos perfis de concentração de Na_2S e AE são apresentados na Figura 68 e Figura 69, respectivamente, foram analisadas na secção anterior (3.5.1) e correspondem a cargas AE adicionadas nessa fase entre 5% (expresso como Na_2O), correspondente a 45% da carga AE total adicionada, e 12% (expresso como Na_2O), correspondente a 100% da carga AE total adicionada.

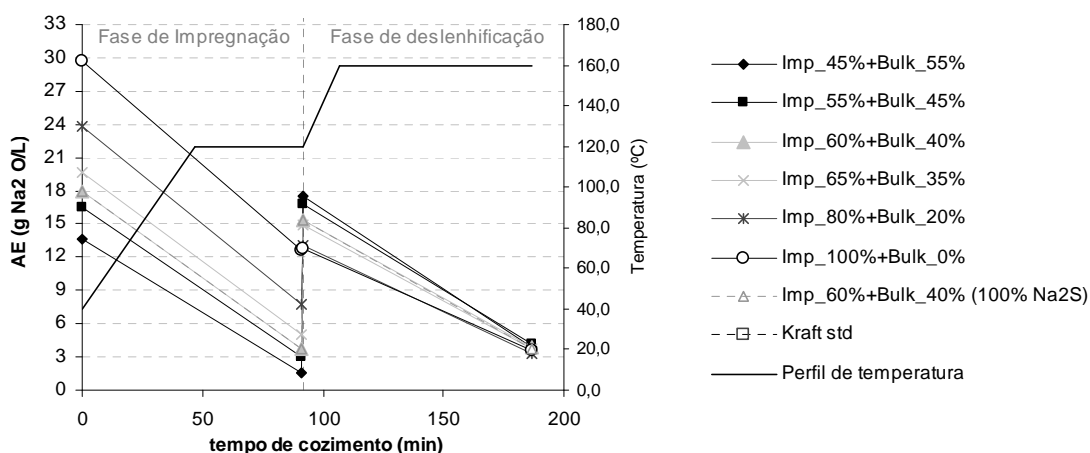


Figura 69: Perfis da concentração de AE dos cozimentos efectuados com dois pontos de adição de carga (condições globais de alcalinidade e sulfuridade constantes).

A análise da Figura 69 permite constatar que embora as cargas AE no início da fase de deslenhificação dos cozimentos estejam compreendidas entre 12 e 18 gNa₂O/L, as concentrações AE residuais nos licores negros finais são bastante similares e próximas de 4 gNa₂O/L. Conclui-se, deste modo, que o consumo da carga AE foi aproximadamente constante e independente da repartição da carga efectuada.

Os resultados obtidos nos cozimentos efectuados com dois pontos de adição de carga de químicos são apresentados na Tabela 24. As diferentes repartições de carga AE efectuadas não afectaram significativamente a quantidade de lenhina residual das pastas medida através do IK das mesmas. Apenas a pasta obtida no cozimento efectuado com uma repartição de carga correspondente à adição de 45% de carga AE na fase de impregnação e os restantes 55% na fase de deslenhificação apresenta um IK ligeiramente superior aos restantes. A Figura 69 mostra que a concentração AE no final da fase de impregnação deste cozimento é extremamente baixa (~1,5 gNa₂O/L), o que poderá ter promovido a ocorrência de reacções de condensação entre fragmentos

de lenhina, bem como reacções de precipitação de lenhina dissolvida no interior da matriz fibrosa cuja remoção nos estágios posteriores do cozimento se torna muito difícil [161].

Tabela 24: Resultados dos cozimentos efectuados com dois pontos de adição de carga de químicos (repartição da carga AE).

Referência do cozimento	AE total (%)	Na ₂ S total (%)	IK	Rend Total (%)	Rend Crivado (%)	Inc (%)	Viscosidade (mL/g a.s.)
Imp_45% + Bulk_55%	11,8	4,3	14,7	57,4	56,0	1,4	1400
Imp_55% + Bulk_45%	12,4	4,4	14,2	57,0	56,0	1,0	1397
Imp_60% + Bulk_40%	12,1	4,3	14,2	56,9	56,0	0,9	1491
Imp_65% + Bulk_35%	11,9	4,2	14,1	57,3	56,4	0,9	1410
Imp_80% + Bulk_20%	11,8	4,2	14,6	56,9	56,2	0,7	1471
Imp_100% + Bulk_0%	12,9	4,2	13,8	56,4	55,9	0,5	1475
Imp_60% + Bulk_40% (100% Na ₂ S)	11,8	4,4	14,6	56,9	56,2	0,7	1498
<i>Kraft</i> std	12,0	4,2	14,1	56,8	56,1	0,7	1420

Os resultados obtidos permitem concluir que, para a madeira de *E. globulus* e para uma carga AE total igual a 11,9%, o grau de deslenhificação da pasta é independente da repartição dessa carga alcalina por dois pontos, desde que seja assegurada uma concentração de AE no final da fase de impregnação suficientemente alta para que não ocorram fenómenos de condensação e/ou precipitação dos fragmentos de lenhina dissolvida. Tal resultado indica, portanto, que as diferenças encontradas ao nível da remoção de lenhina durante a fase de impregnação entre os cozimentos (*vide* Figura 66) são completamente atenuadas até ao final dos mesmos.

Os cozimentos efectuados com a mesma repartição da carga AE (60%/40%), mas usando cargas de Na₂S no início da fase de impregnação distintas (50% da carga total de Na₂S, correspondente ao cozimento com referência “Imp_60% + Bulk_40%”, e 100% da carga total de Na₂S, correspondente ao cozimento com referência “Imp_60% + Bulk_40% (100% Na₂S)”) dão origem a pastas com um IK muito semelhante (*vide* Tabela 24), apesar das diferenças na quantidade de lenhina removida na fase de impregnação serem notórias (*vide* na Figura 66 os resultados correspondentes a uma carga AE adicionada na fase de impregnação igual a 7,4%). Todavia, tal como se pode observar na Figura 68, apesar da concentração de Na₂S na fase de impregnação de cada um destes cozimentos ser muito diferente, a concentração deste composto no início da fase de deslenhificação é bastante similar nos dois cozimentos. Este resultado indicia que a concentração dos iões HS⁻ no início da fase de deslenhificação, em detrimento da concentração de HS⁻ na fase de impregnação, é o factor que mais condiciona o processo global de deslenhificação

da madeira de *E. globulus*. De forma a clarificar o efeito da concentração do ião HS^- nas fases de impregnação e deslenhificação na *performance* do *E. globulus* durante o cozimento *kraft* foram feitos uma série de cozimentos com diferentes cargas de Na_2S , cujos resultados são apresentados na secção 3.6 deste Capítulo.

Na Figura 70 mostra-se que a carga AE inicial da fase de impregnação influencia de forma directa a quantidade de incozidos obtida no cozimento, pois determina, em larga medida, a eficiência da impregnação das aparas de madeira. Na fase inicial do cozimento ocorre a impregnação da madeira com os reagentes activos na deslenhificação, de forma a estes estarem disponíveis nos sítios de reacção antes da temperatura do cozimento ser atingida. Os mecanismos de transporte dos reagentes para o interior das aparas envolvem a penetração e a difusão [56]. A velocidade de penetração aumenta com o aumento do intumescimento da madeira, que é maior nos cozimentos efectuados com uma maior carga AE inicial. Por outro lado, a velocidade de difusão dos reagentes aumenta com o aumento do gradiente de concentração dos reagentes entre o seio do licor e o interior da apara que, como é claro, também é maior nos casos de maior carga AE adicionada ao cozimento. Paralelamente, uma maior carga AE também se reflecte numa porosidade acrescida das aparas (maior quantidade de madeira dissolvida - *vide* Figura 65) que afecta positivamente a velocidade de difusão dos reagentes (aumento da área para a difusão governada através da primeira lei de Fick) [328].

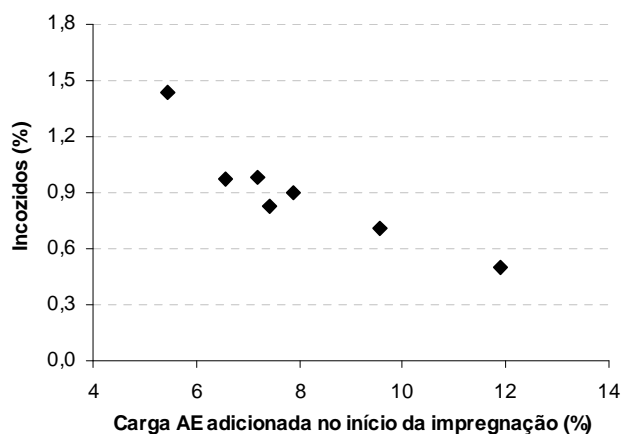


Figura 70: Teor de incozidos vs. carga AE adicionada no início da fase de impregnação.

Para além da concentração das espécies químicas activas existem outros factores que afectam a velocidade de deslenhificação na fase principal do cozimento *kraft*, nomeadamente a força iónica e a quantidade de material orgânico dissolvido no licor que, segundo vários autores, possuem um impacto negativo nessa velocidade [154,155,159,160]. A nível industrial, no caso dos digestores que operam com a tecnologia dos cozimentos modificados, estes dois parâmetros são

determinados por uma série de factores, incluindo a aplicação de licor negro durante a fase de impregnação, o número de pontos de adição de carga de químicos e o número de zonas de extracção de licor negro ao longo do reactor. A solução da recirculação dos filtrados do branqueamento para a zona de cozimento, como forma de aumento do fecho dos circuitos, constitui outra medida que pode originar variações significativas na força iónica do licor [160]. A tecnologia associada ao cozimento *Lo-Solids*, que engloba uma zona de extracção de licor do sistema após a fase de impregnação, está relacionada com a diminuição da força iónica e da quantidade de material orgânico dissolvido na fase principal do cozimento por forma a obter um cozimento mais selectivo [231-233].

No caso dos cozimentos laboratoriais em causa, a remoção de aproximadamente 2,4L de licor “exausto” após a fase de impregnação e a introdução de um volume equivalente de licor “fresco” conduz a diferenças na força iónica e na quantidade de material orgânico dissolvido nos licores de cozimento usados na fase de deslenhificação. Uma vez que a composição do licor de impregnação “exausto” foi diferente para cada cozimento realizado, torna-se difícil a avaliação do impacto destes dois parâmetros. Contudo, quando se comparam os resultados dos cozimentos efectuados com repartição de carga com os obtidos no cozimento *kraft* convencional (onde não se procedeu à remoção de licor “exausto” no final da impregnação) depreende-se que a força iónica do licor e a quantidade de matéria orgânica dissolvida não afectam de forma significativa o cozimento da madeira de *E. globulus*, pois não existem diferenças notórias ao nível do IK das pastas obtidas. Conclui-se, desta forma, que para a madeira de *E. globulus* a diminuição da quantidade de material orgânico dissolvido durante a fase principal do cozimento *kraft*, respeitando o conceito associado à tecnologia do cozimento *Lo-Solids*, não afecta de forma significativa a selectividade do processo, medida quer em termos de rendimento total, quer em termos de viscosidade das pastas obtidas (*vide* Tabela 24).

Os valores das viscosidades das pastas apresentados na Tabela 24 não possuem uma tendência clara e, como tal, considera-se que não evidenciam qualquer efeito das diferentes repartições de carga AE efectuadas. A viscosidade da pasta pode ser usada como uma medida da intensidade das reacções aleatórias de hidrólise alcalina nas cadeias de celulose que ocorrem, principalmente, durante a fase de deslenhificação. Uma vez que as concentrações de AE no início da fase de deslenhificação variaram numa gama muito limitada de valores (entre 12 e 18 gNa₂O/L – *vide* Figura 69) e a carga AE total usada nos cozimentos foi baixa (11,9%) as diferenças ao nível das várias repartições de carga AE efectuadas não causaram diferenças notórias ao nível da viscosidade das pastas.

Na Figura 71 apresenta-se a quantidade de polissacarídeos removidos em cada uma das fases dos cozimentos realizados com repartição de carga. Para o cálculo da quantidade de polissacarídeos removidos nas fases de impregnação e deslenhificação recorreu-se a algumas hipóteses simplificativas, nomeadamente que durante a fase de impregnação os extractáveis, os grupos acetilo e os grupos ácidos das xilanas são completamente solubilizados e removidos da madeira e que a composição dos incozidos é igual à composição original da madeira. Deste modo, a quantidade de polissacarídeos removidos na fase de impregnação foi calculada através da quantidade de madeira dissolvida e do teor de lenhina total nas aparas parcialmente deslenhificadas. Por sua vez, a quantidade de polissacarídeos removidos na fase de deslenhificação foi calculada relacionando a quantidade de lenhina total na pasta com o IK desta, através da relação entre estes dois parâmetros para a madeira de *E. globulus* [78].

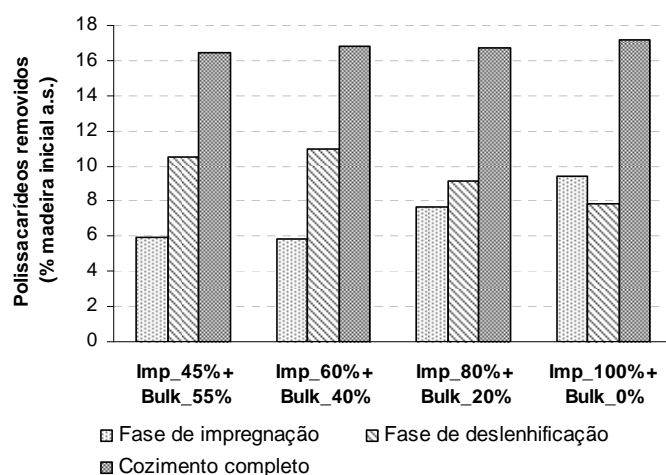


Figura 71: Polissacarídeos removidos nas duas fases dos cozimentos efectuados com dois pontos de adição de carga (condições globais de alcalinidade e sulfuridade constantes).

A Figura 71 mostra que, independentemente da repartição de carga AE efectuada, a quantidade total de polissacarídeos removidos durante o cozimento é aproximadamente constante, constituindo cerca de 17% da massa de madeira a.s. utilizada. Neste ponto é importante referir que as características estruturais da madeira de *E. globulus* permitem a obtenção de pasta em condições de cozimento bastante suaves, relativamente às condições de operação exigidas por outras madeiras de folhosas [18]. De facto, a natureza altamente reactiva da lenhina, juntamente com as particularidades das xilanas desta madeira contribuem, de forma irrevogável, para os baixos valores de remoção de polissacarídeos observados.

Aspectos a reter...

O impacto da carga alcalina efectiva e da carga de sulfureto no desempenho do *E. globulus* durante a fase de impregnação do cozimento *kraft* foi avaliada. Para uma razão líquido:madeira igual a 4:1 L/kg a.s., a remoção da lenhina da matriz fibrosa torna-se independente da carga de AE para valores desta carga superiores a 12%. O valor máximo da quantidade de lenhina removida nesta fase situa-se entre 20% e 23% da quantidade total de lenhina na madeira.

A remoção de lenhina relaciona-se positivamente com a carga de Na₂S. Embora as diferenças não sejam muito significativas, verifica-se que na fase inicial dos cozimentos efectuados com uma carga de Na₂S mais elevada a quantidade de lenhina removida da matriz sólida também é maior. Uma vez que a lenhina do *E. globulus* apresenta uma elevada abundância de estruturas do tipo β -O-4 muito reactivas, a acção do ião HS⁻ na clivagem sulfidolítica dessas ligações torna-se muito relevante, podendo explicar a dependência observada.

Durante a fase de impregnação é removida, no máximo, cerca de 5% da glucose inicialmente presente na madeira. Esta perda de glucose é atribuída não só à degradação de alguma celulose amorfa, facilmente acessível ao reagente alcalino, mas sobretudo a reacções de dissolução e/ou *peeling* das cadeias de glucanas presentes em quantidades significativas nesta madeira. Relativamente à remoção das xilanas, estima-se que cerca de 27% das xilanas presentes inicialmente na madeira sejam removidas nesta fase do processo e que o principal mecanismo responsável por essa remoção seja a dissolução directa das hemiceluloses mais acessíveis ou de menor peso molecular.

Os resultados obtidos permitem concluir que, para a madeira de *E. globulus* e para uma carga AE total igual a 11,9%, o grau de deslenhificação da pasta é independente da repartição dessa carga alcalina por dois pontos, desde que seja assegurada uma concentração de AE no final da fase de impregnação suficientemente alta para não ocorrerem fenómenos de condensação e/ou precipitação dos fragmentos de lenhina dissolvida. Adicionalmente, a repartição da carga AE por dois pontos não influencia a retenção dos polissacarídeos na matriz fibrosa.

Conclui-se, ainda, que para a madeira de *E. globulus* a diminuição da quantidade de material orgânico dissolvido durante a fase principal do cozimento *kraft*, respeitando o conceito do cozimento *Lo-Solids*, não afecta de forma significativa a selectividade do processo, medida quer em termos de rendimento total, quer em termos de viscosidade das pastas obtidas. A remoção de material orgânico no final da impregnação também não afecta, de forma significativa, a velocidade de deslenhificação da madeira.

3.6 CARGA DE Na₂S NO COZIMENTO *KRAFT*

Os cozimentos *kraft* efectuados com repartição da carga de Na₂S foram realizados com o objectivo de avaliar o efeito da concentração de Na₂S nas fases de impregnação e deslenhificação na *performance* do *E. globulus* no cozimento usando, para tal, vários níveis de carga total de composto adicionada ao cozimento (6,3%; 5,6% e 4,7%). Para uma mesma carga de composto adicionada ao cozimento foi, também, efectuada a análise da repartição dessa carga na selectividade do mesmo.

Estes cozimentos foram realizados em três fases distintas: fase de impregnação, fase de deslenhificação e fase de extracção, com adição de carga de químicos no início de cada uma dessas fases. No final da fase de impregnação e final da fase de deslenhificação removeu-se cerca de 2,4L de licor “exausto”, tendo-se adicionado no início da fase de deslenhificação e início da fase de extracção cerca de 2,4L de licor “fresco”, de modo a manter a razão líquido:madeira aproximadamente constante ao longo do cozimento (*vide* secção 2.6 da Metodologia Experimental). O perfil de temperatura destes cozimentos encontra-se na Figura 72. O tempo de patamar à temperatura máxima foi igual a 80 minutos para todos os cozimentos realizados (cozimentos realizados com factor H constante).

A carga alcalina efectiva total adicionada aos cozimentos foi mantida aproximadamente constante e igual a 12,5% (*vide* Tabela 25). A repartição da carga alcalina efectiva ao longo do cozimento foi igual para todos os ensaios e correspondeu à adição de 55% da carga total de AE no início da fase de impregnação e os restantes 45% no início da fase de deslenhificação. A 3ª carga de químicos, adicionada no início da fase de extracção, apenas fez a compensação dos iões OH⁻ removidos do sistema com o licor de deslenhificação “exausto” extraído. A repartição da carga AE efectuada permitiu que, no final da fase de impregnação, a concentração AE fosse suficientemente alta para evitar fenómenos de condensação e/ou precipitação da lenhina que dificultassem, posteriormente, o processo de deslenhificação. Os perfis de alcalinidade efectiva dos cozimentos são bastante similares, tal como pode ser observado na Figura 72. Esta Figura indica que durante a fase de extracção o consumo de AE é praticamente nulo e, como tal, esta fase actua apenas como uma primeira etapa de lavagem da pasta.

Por outro lado, de forma a serem construídos os diferentes perfis da concentração de Na₂S ao longo dos cozimentos, a carga total de Na₂S variou entre ensaios (*vide* Tabela 25), o que se traduz na adição de diferentes cargas alcalinas activas totais. Os cozimentos foram realizados com três níveis de concentração de Na₂S no início da fase de impregnação: Imp_Hi (12 gNa₂O/L); Imp_Med (5,5 gNa₂O/L) e Imp_0 (0 gNa₂O/L). A concentração de Na₂S no início da fase de deslenhificação também variou a três níveis: Bulk_Hi (13-14 gNa₂O/L); Bulk_Med (8-9 gNa₂O/L) Bulk_Lo (4

gNa₂O/L). Os cozimentos “Imp_Med + Bulk_Hi (2)” e “Imp_Hi + Bulk_Hi (3)” foram realizados com uma carga total de Na₂S mais elevada (~ 6,3%) que a usada nos restantes cozimentos devido ao ajuste da concentração no início da fase de deslenhificação para o valor máximo considerado (valores a preto na Tabela 25). A carga total de Na₂S (~5,6%) adicionada aos cozimentos “Imp_0 + Bulk_Hi (1)” e “Imp_Hi + Bulk_Med (5)” encontra-se num nível intermédio (valores a azul na Tabela 25). Aos cozimentos “Imp_Med + Bulk_Med (4)” e “Imp_Hi + Bulk_Lo (6)” foi adicionada uma carga total de Na₂S (~4,7%) mais baixa (valores a cinza na Tabela 25).

Os principais resultados obtidos nos cozimentos efectuados com três pontos de adição de carga de químicos são apresentados na Tabela 25.

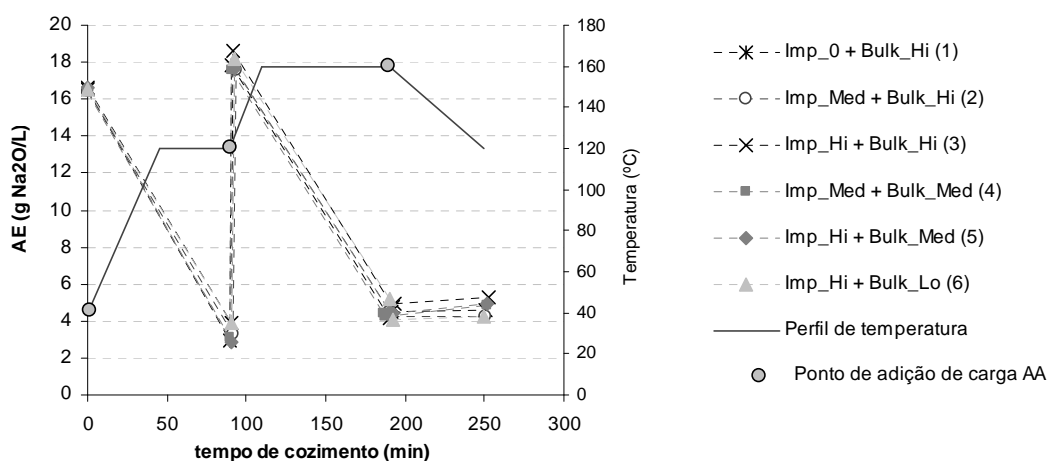


Figura 72: Perfis da concentração de AE nos cozimentos *kraft* efectuados com três pontos de adição de carga de químicos.

Tabela 25: Resultados dos cozimentos efectuados com repartição da carga AA (3 pontos de adição de carga AA).

Referência do cozimento	AE total (%)	Na ₂ S total (%)	IK	Rend Total (%)	Rend Crivado (%)	Inc (%)
Imp_0 + Bulk_Hi (1)	12,6	5,6	13,3	56,2	56,0	0,2
Imp_Med + Bulk_Hi (2)	12,3	6,1	11,6	55,8	55,7	0,1
Imp_Hi + Bulk_Hi (3)	12,5	6,5	11,2	55,9	55,8	0,1
Imp_Med + Bulk_Med (4)	12,4	4,5	12,4	56,3	56,1	0,2
Imp_Hi + Bulk_Med (5)	12,5	5,5	12,6	55,9	55,8	0,1
Imp_Hi + Bulk_Lo (6)	12,3	4,8	14,4	56,2	55,8	0,4

3.6.1 Efeito da concentração de Na_2S na fase de impregnação

A avaliação do efeito da concentração de Na_2S na fase de impregnação foi feita mantendo uma concentração de Na_2S no início da fase de deslenhificação constante em dois níveis: Bulk_Med (*vide* Figura 73) e Bulk_Hi (*vide* Figura 74).

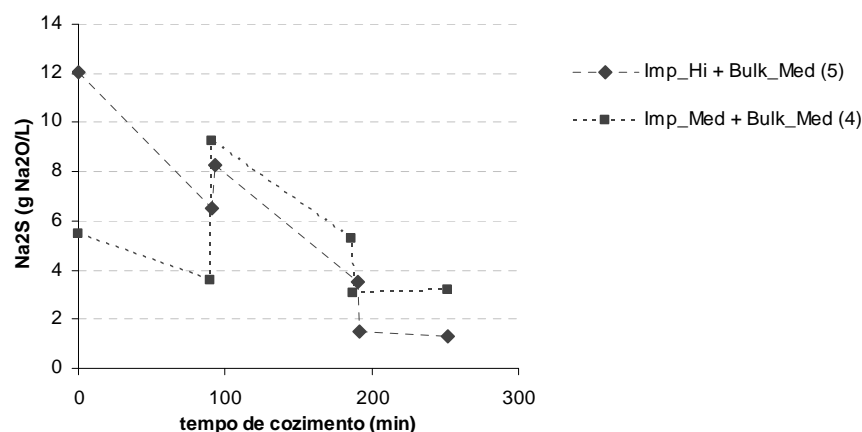


Figura 73: Perfis da $[\text{Na}_2\text{S}]$ nos cozimentos efectuados com uma concentração de Na_2S no início da fase de deslenhificação correspondente a Bulk_Med (8-9 g $\text{Na}_2\text{O/L}$).

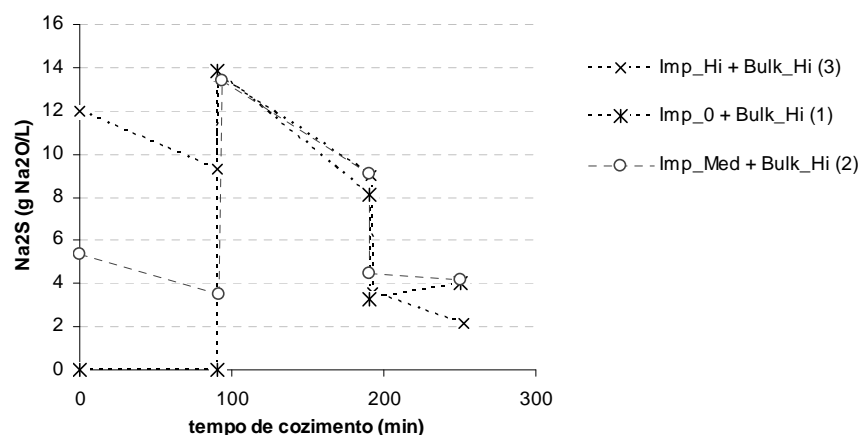


Figura 74: Perfis da $[\text{Na}_2\text{S}]$ nos cozimentos efectuados com uma concentração de Na_2S no início da fase de deslenhificação correspondente a Bulk_Hi (14 g $\text{Na}_2\text{O/L}$).

O efeito da concentração inicial de Na_2S na fase de impregnação na velocidade de deslenhificação global do cozimento, medida pelo IK da pasta crua crivada, é apresentada na Figura 75. Os resultados apresentados nessa Figura indicam que, para uma mesma concentração inicial de Na_2S na fase de deslenhificação (superior a 8-9 g $\text{Na}_2\text{O/L}$), o aumento da concentração de Na_2S na fase de impregnação de 6 para 12 g $\text{Na}_2\text{O/L}$ não altera, de forma significativa, a cinética global da reacção de deslenhificação, medida pelo IK da pasta crua. Verifica-se, contudo, uma

diminuição da velocidade de deslenhificação global no cozimento realizado sem adição de Na_2S na fase de impregnação (Imp_0 + Bulk_Hi (1)).

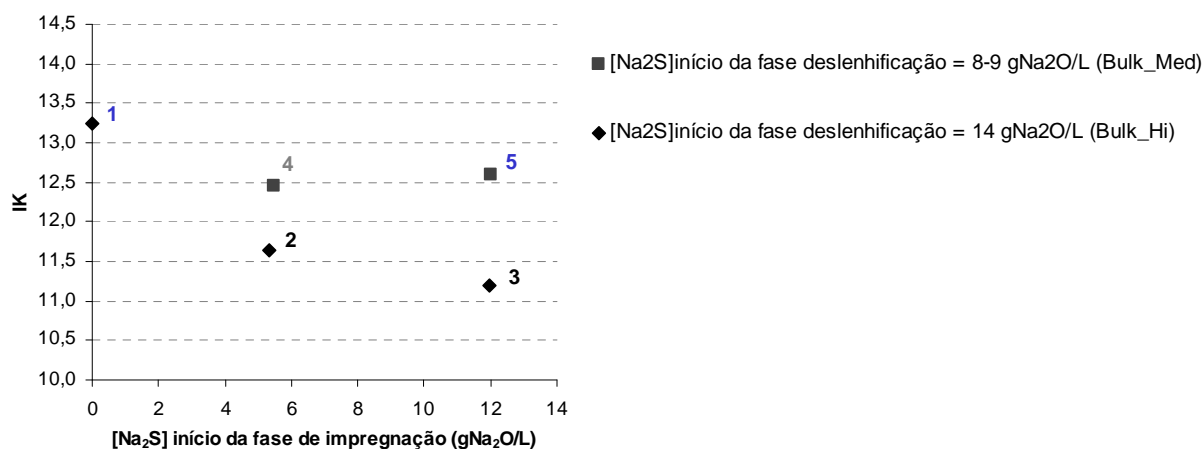


Figura 75: Influência da $[\text{Na}_2\text{S}]$ no início da fase de impregnação na velocidade global de deslenhificação.

(Os números apresentados na Figura 75 identificam o cozimento em causa - vide Tabela 25)

O maior IK da pasta produzida sem adição de Na_2S na fase de impregnação deve-se ao facto da falta de iões HS^- durante a fase inicial do cozimento aumentar a probabilidade das estruturas do tipo éter β -alquil arilo da lenhina serem transformadas em estruturas do tipo éter vinílico, que são mais resistentes ao ataque alcalino [80,239]. Adicionalmente, essa transformação origina a libertação de formaldeído que pode reagir com os carbaniões, provenientes das unidades fenólicas da lenhina, dando origem a estruturas condensadas do tipo diarilmetano [83] que são, igualmente, resistentes ao processo de cozimento [266]. É, no entanto, curioso reparar que o efeito da falta de iões HS^- na fase inicial do cozimento de *E. globulus* é pouco pronunciado, pois a diferença no grau de deslenhificação das pastas obtidas com igual concentração de Na_2S no início da fase de deslenhificação não é marcante (não chega a corresponder a duas unidades no IK da pasta crua). Este facto explica-se através da natureza química da lenhina da madeira em causa que, por ser extremamente rica em unidades do tipo siringilo, possui a maioria das posições C-5 do anel aromático da lenhina ocupadas e, portanto, é pouco susceptível às reacções de condensação decorrentes da libertação do formaldeído.

Resultados apresentados por outros autores para madeiras resinosas sugeriam que qualquer aumento da concentração de HS^- na fase de impregnação resulta no aumento da selectividade do cozimento, medida quer pela viscosidade da pasta obtida, quer pelo rendimento total do processo de cozimento [240]. Esse resultado para madeira de resinosas deve-se ao facto da lenhina dessas madeira ser, predominantemente, do tipo guaiacilo e, como tal, ser bastante propensa às reacções de condensação que dão origem às estruturas diarilmetano.

3.6.2 Efeito da concentração de Na_2S na fase de deslenhificação

A avaliação do efeito da concentração de Na_2S na fase de deslenhificação foi feita mantendo uma concentração de Na_2S no início da fase de impregnação constante em dois níveis: 5,5 g Na_2O /L (Imp_Med - vide Figura 76) e 12 g Na_2O /L (Imp_Hi - vide Figura 77).

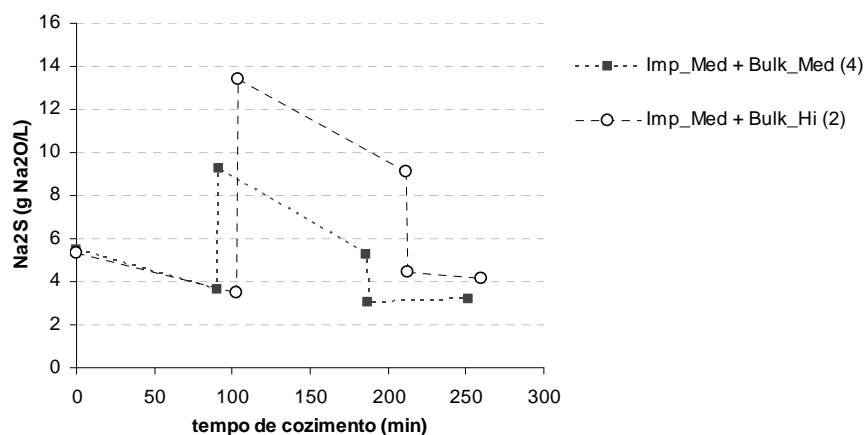


Figura 76: Perfis da $[\text{Na}_2\text{S}]$ dos cozimentos efectuados com uma concentração de Na_2S no início da fase de impregnação correspondente a Imp_Med (5,5 g Na_2O /L).

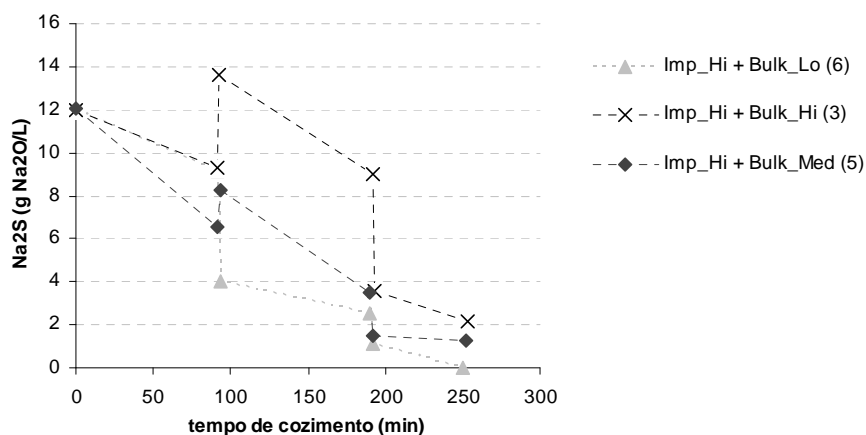


Figura 77: Perfis da $[\text{Na}_2\text{S}]$ dos cozimentos efectuados com uma concentração de Na_2S no início da fase de impregnação correspondente a Imp_Hi (12 g Na_2O /L).

O efeito da concentração inicial de Na_2S na fase de deslenhificação na velocidade de deslenhificação global do cozimento, medida pelo IK da pasta crua crivada, é apresentada na Figura 78. Tal como era esperado, a concentração de Na_2S na fase de deslenhificação influencia, de forma inequívoca, a cinética global da deslenhificação do cozimento *kraft* da madeira de *E. globulus*. Uma maior concentração de Na_2S no início da fase de deslenhificação aumenta a

velocidade de deslenhificação da madeira sem prejuízo do rendimento total (*vide* Tabela 25), tornando o cozimento mais selectivo.

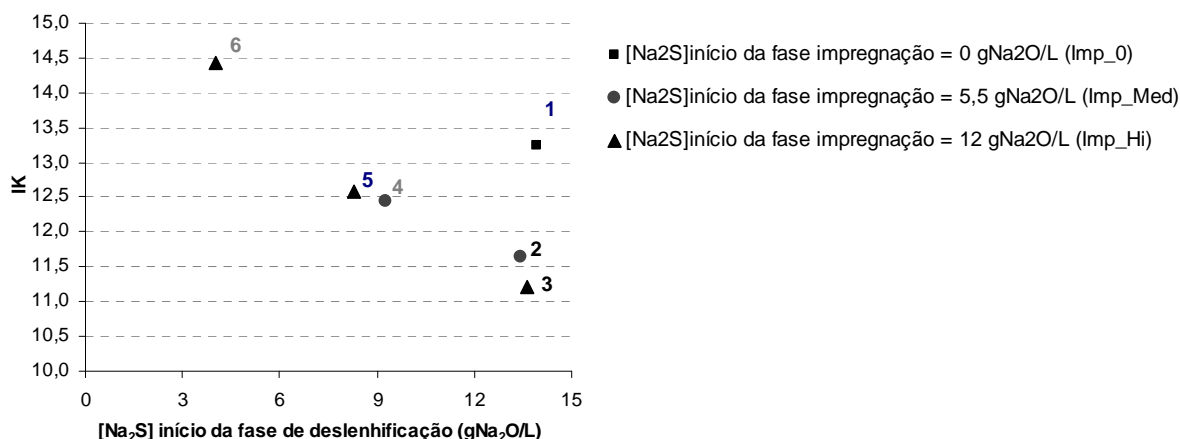


Figura 78: Influência da [Na₂S] no início da fase de deslenhificação na velocidade global de deslenhificação.

(Os números apresentados na Figura 78 identificam o cozimento em causa - *vide* Tabela 25)

3.6.3 Efeito da repartição da carga de Na₂S

Nesta secção faz-se a comparação da selectividade (medida pela razão entre o rendimento total e o IK da pasta) dos cozimentos realizados com igual carga total de Na₂S adicionada (cozimentos **1** e **5** realizados com carga total de Na₂S~5,6% e cozimentos **2** e **3** realizados com carga total de Na₂S~6,3%), usando repartições muito distintas dessa carga (*vide* Figura 79 e Figura 80). Os valores dos IK das pastas cruas obtidas também foram, igualmente comparados (*vide* Figura 81 e Figura 82).

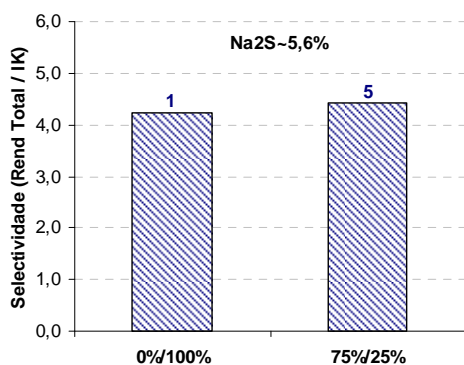


Figura 79: Efeito da repartição da carga de Na₂S na selectividade do cozimento (Carga de Na₂S total~5,6%).

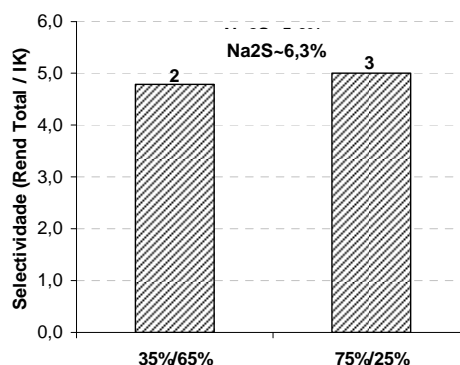


Figura 80: Efeito da repartição da carga de Na₂S na selectividade do cozimento (Carga de Na₂S total~6,3%).

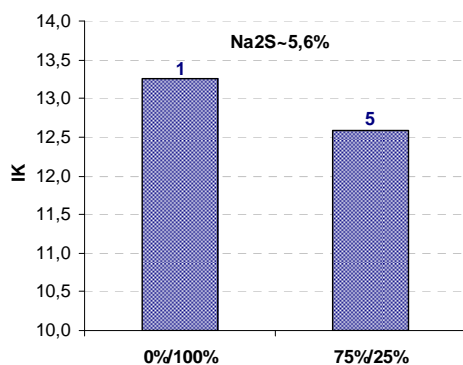


Figura 81: Efeito da repartição da carga de Na_2S no grau de deslenhificação das pastas obtidas (Carga de Na_2S total~5,6%).

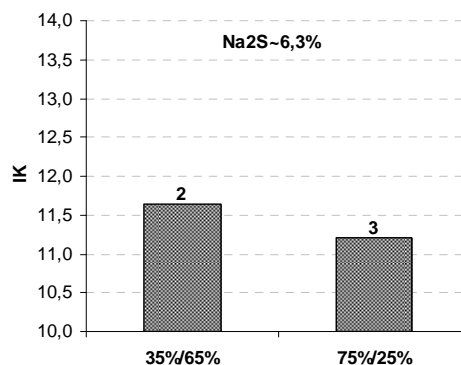


Figura 82: Efeito da repartição da carga de Na_2S no grau de deslenhificação das pastas obtidas (Carga de Na_2S total~6,3%).

A análise das Figuras permite concluir, uma vez mais, que a falta ou deficiência de iões HS^- na fase de impregnação do cozimento *kraft* de *E. globulus* não se reflecte, de forma significativa, quer na selectividade do cozimento (*vide* Figura 79 e Figura 80), quer no grau de deslenhificação da pasta (*vide* Figura 81 e Figura 82), pelo menos para valores de carga total de composto adicionada superiores a 5,6%. Por outro lado, o aumento da carga total de Na_2S de 5,6% para 6,3% reflecte-se num aumento da concentração de iões HS^- no início da fase de deslenhificação que, como era esperado, se manifesta num aumento da selectividade do cozimento, por via da diminuição do IK da pasta obtida.

Aspectos a reter...

A falta ou deficiência de iões HS^- durante a fase inicial do cozimento pode originar a formação de estruturas do tipo éter vinílico na lenhina que, por serem mais resistentes ao ataque alcalino que as estruturas que lhes dão origem, dificultam o processo de deslenhificação. Desta forma, a falta ou deficiência de iões HS^- durante essa fase diminui ligeiramente a selectividade do cozimento, por via da diminuição do grau de deslenhificação da pasta. Todavia, os resultados obtidos sugerem a existência de uma concentração mínima de Na_2S na fase de impregnação a partir da qual esta variável não tem influência na cinética global de deslenhificação do cozimento *kraft* de *E. globulus*. Para as condições de operação estudadas (AE aproximadamente igual a 13,4%) o valor mínimo da concentração inicial de Na_2S na fase de impregnação é inferior a 6 g Na_2O /L.

Por outro lado, a concentração de iões HS^- na fase de deslenhificação é determinante para a selectividade do processo, já que uma maior concentração destes iões no início desta fase resulta

num aumento significativo do grau de deslenhificação da pasta, sem prejuízo para o rendimento total do processo.

Os resultados obtidos permitem concluir que para o caso da madeira de *E. globulus* a diminuição da concentração de iões HS^- na fase inicial do cozimento, resultante da distribuição da carga alcalina activa total ao longo do reactor, não é problemática desde que se assegure uma concentração destes iões elevada no início da fase principal do processo. Este resultado explica-se através da natureza extremamente reactiva da lenhina desta madeira, atribuída não só a uma abundância elevada de unidades siringilo, mas também a uma frequência elevada de ligações $\beta\text{-O-4}$ com unidades fenólicas livres que reagem de forma muito rápida com os iões HS^- .

3.7 REPARTIÇÃO DA CARGA AE NO COZIMENTO KRAFT (4 PONTOS DE ADIÇÃO)

Os cozimentos *kraft* com repartição da carga AE foram efectuados usando dois níveis distintos de carga AA total. Os cozimentos realizados com AA=17% e IS=30% (AE=14,5%) foram designados por Hi_AE e os cozimentos realizados com AA=14% e IS=30% (AE=11,9%) designados por Lo_AE. Tal como se apresenta na Figura 83 (Hi_AE) e Figura 84 (Lo_AE), os cozimentos foram realizados com quatro adições de carga AE: (1) início do cozimento; (2) final da fase de impregnação; (3) quando a temperatura do sistema atingiu o valor máximo igual a 160°C e (4) após 30 minutos de patamar a 160°C (*vide* secção 2.7 da Metodologia Experimental). Para cada nível de carga AE efectuaram-se três repartições de carga AE distintas que resultaram nos perfis de alcalinidade efectiva A) 65%/15%/15%/5%; B) 65%/5%/10%/20% e C) 50%/15%/15%/20%. Foram efectuados cozimentos *kraft standard*, designados por *kraft std*, com as duas cargas alcalinas activas (Hi_Kraft std e Lo_Kraft std), usando um perfil de tempo e temperatura igual ao usado nos cozimentos *kraft* efectuados com repartição de carga AE. Nos cozimentos *kraft standard*, a adição da carga total de químicos foi efectuada no início do cozimento.

Em todos os cozimentos realizados a carga total de Na_2S foi adicionada no início do cozimento, juntamente com a primeira carga AE. Para cada nível de carga AE foi mantido um tempo de patamar à temperatura máxima constante. Nos cozimentos realizados com carga AE mais elevada fixou-se o tempo de patamar em 50 minutos, enquanto que nos cozimentos efectuados com menor carga AE esse tempo foi igual a 80 minutos (tempo de patamar necessário para que a pasta obtida no cozimento convencional atingisse um IK similar ao da pasta convencional obtida com uma carga AE mais elevada).

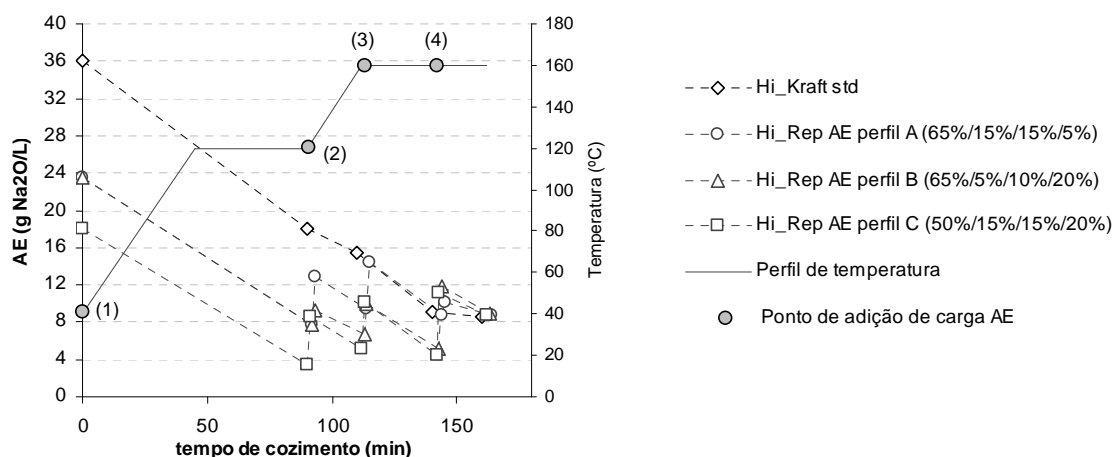


Figura 83: Perfis de concentração de AE nos cozimentos *kraft* com repartição da carga alcalina efectiva (4 pontos de adição) realizados com uma carga AE total = 14,5% (Hi_AE: AA=17% e IS=30%).

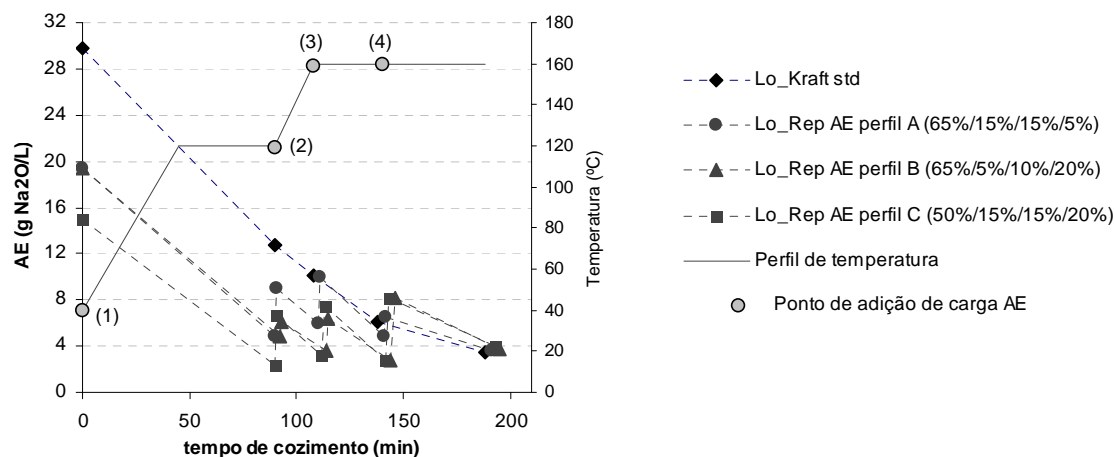


Figura 84: Perfis de concentração de AE nos cozimentos *kraft* com repartição da carga alcalina efectiva (4 pontos de adição) realizados com uma carga AE total = 11,9% (Lo_AE: AA=14% e IS=30%).

A repartição da carga AE correspondente ao perfil A (65%/15%/15%/5%) teve por objectivo manter uma concentração AE baixa na fase final do cozimento, de modo a criarem-se condições de precipitação do material polimérico dissolvido não degradado, composto maioritariamente por xilanas, na superfície das fibras. A Figura 83 e a Figura 84 mostram que no perfil A, a concentração AE durante a fase de impregnação e no período de subida da temperatura desde 120°C até 160°C é mais baixa que a encontrada no cozimento *kraft* std durante igual período de tempo. No entanto, durante o tempo de patamar à temperatura máxima, a concentração AE dos cozimentos efectuados com repartição de carga torna-se similar à vigente nos cozimentos *kraft standard* realizados com a mesma carga AE.

A repartição da carga AE correspondente ao perfil B (65%/5%/10%/20%) teve por objectivo manter uma concentração de AE baixa na fase de impregnação e durante os primeiros 30 minutos a 160°C, para depois aumentar essa concentração para valores mais elevados na parte final do cozimento. Deste modo, tal como se observa nas Figura 83 e Figura 84, a concentração AE dos cozimentos efectuados com esta repartição de carga é superior à encontrada nos cozimentos *kraft* std correspondentes apenas após a quarta adição de carga AE.

Por fim, a repartição da carga AE correspondente ao perfil C (50%/15%/15%/20%) serviu para uniformizar ainda mais o perfil de AE ao longo do cozimento, verificando-se que este perfil de concentrações é muito semelhante ao perfil B. De facto, o perfil C difere do perfil B essencialmente na menor concentração AE durante a fase de impregnação do cozimento.

Os resultados dos cozimentos efectuados com quatro pontos de adição de carga AE são apresentados na Tabela 26. Para efeitos de comparação de valores, também são apresentados nesta Tabela os resultados dos cozimentos *kraft* std efectuados com o mesmo perfil de tempo e temperatura.

Tabela 26: Resultados dos cozimentos com repartição de carga AE (4 pontos de adição) e *kraft* std efectuados com duas cargas totais AE distintas (Hi_AE=14,5% e Lo_AE=11,9%).

Referência do cozimento	Tempo patamar (min)	IK	Rend Total (%)	Rend Crivado (%)	Inc (%)	Viscosidade (mL/g a.s.)	Consumo AE (g Na ₂ O/kg madeira a.s.)
Hi_Kraft std	50	14,1	55,4	54,7	0,7	1390	110,0
Hi_Rep AE perfil A	50	14,3	55,9	55,3	0,6	1421	107,1
Hi_Rep AE perfil B	50	15,1	57,0	56,2	0,8	1504	106,0
Hi_Rep AE perfil C	50	15,8	57,2	54,9	2,3	1501	105,1
Lo_Kraft std	80	14,1	56,8	56,1	0,7	1420	105,5
Lo_Rep AE perfil A	80	14,0	57,0	56,0	1,0	1475	104,0
Lo_Rep AE perfil B	80	14,7	57,9	56,7	1,2	1532	103,2
Lo_Rep AE perfil C	80	15,1	58,1	56,3	1,8	1504	102,2

Os resultados da Tabela 26 indicam que, para os cozimentos realizados com uma carga AE mais elevada (Hi_AE), a pasta obtida com a repartição de carga AE correspondente ao perfil A (Hi_Rep AE perfil A) apresenta um grau de deslenhificação e uma viscosidade muito semelhantes à da pasta obtida no cozimento *kraft* std (Hi_Kraft std), com rendimentos total e crivado ligeiramente superiores aos obtidos no cozimento convencional. Por outro lado, as pastas obtidas com o perfil B e C de concentração AE (Hi_Rep AE perfil B e Hi_Rep AE perfil C,

respectivamente) apresentam um grau de deslenhificação menor e uma viscosidade maior relativamente à pasta *kraft* std, mas os rendimentos totais são significativamente superiores aos obtidos no cozimento *kraft* std. No caso do cozimento efectuado com o perfil C, a diminuta concentração AE durante a fase inicial do cozimento resultou num teor de incozidos bastante elevado e, como tal, o rendimento crivado é bastante inferior ao obtido no cozimento efectuado com o perfil B. Este resultado vem, uma vez mais, comprovar que a manutenção de uma concentração demasiado baixa durante a fase de impregnação limita os fenómenos de transferência de massa, dando origem a um cozimento pouco uniforme.

A maior viscosidade das pastas obtidas com os perfis de alcalinidade efectiva B e C é, provavelmente, atribuída a uma maior preservação das cadeias de celulose da matriz fibrosa. Enquanto que nos cozimentos Hi_Kraft e Hi_Rep AE perfil A a concentração AE máxima durante o tempo de patamar se situa entre 15 e 16 gNa₂O/L, nos cozimentos Hi_Rep AE perfil B e Hi_Rep AE perfil C a concentração AE máxima situa-se entre 10 e 11 gNa₂O/L, sendo, globalmente, bastante inferior à vigente nos cozimentos primeiramente citados. Uma vez que é durante o tempo à temperatura máxima que as reacções aleatórias de hidrólise alcalina nas cadeias de celulose se intensificam (*vide* secção 3.8), e que a ocorrência destas reacções é sensível à concentração AE [318,329], é expectável que a menor concentração de iões OH⁻ durante esse período seja condição suficiente para uma menor degradação das cadeias de celulose. Adicionalmente, a menor velocidade das reacções de hidrólise alcalina, nos cozimentos efectuados com o perfil de alcalinidades B e C, conduz a uma menor perda de celulose pelas consequentes reacções de *peeling* secundário que ocorrem nos terminais redutores das cadeias clivadas. Deste modo, espera-se que os maiores rendimentos totais obtidos nestes cozimentos sejam, maioritariamente, atribuídos a uma maior retenção de celulose na matriz fibrosa.

Os resultados obtidos nos cozimentos com repartição de carga realizados com uma carga AE mais baixa (Lo_AE) apresentam o mesmo comportamento quando comparados com os obtidos no cozimento *kraft* std (Lo_Kraft std), embora as diferenças entre os valores não sejam tão notórias como as encontradas nos cozimentos efectuados com a carga AE mais elevada (*vide* Tabela 26 e Figura 85). A concentração AE durante o tempo de patamar de todos os cozimentos efectuados com a carga AE mais baixa (Lo_AE) não ultrapassa o valor de 10 gNa₂O/L. No caso dos cozimentos repartidos esta situação contribui, tal como foi discutido anteriormente, para a obtenção de uma pasta com viscosidade elevada. A pasta obtida no cozimento *kraft* std apresenta, todavia, uma viscosidade mais baixa que pode ser explicado pelo facto da matriz sólida da pasta *kraft* std se apresentar mais porosa (maior quantidade de madeira dissolvida – *vide* Figura 92) durante o tempo

de patamar à temperatura máxima, tornando os polissacarídeos, incluindo as cadeias de celulose, mais acessíveis ao reagente alcalino.

Os resultados da caracterização química em termos de açúcares neutros das pastas crivadas obtidas com a carga AE mais baixa, apresentados na Tabela 27, confirmam a expectativa que o maior rendimento do cozimento efectuado com o perfil B de concentração AE se deve, essencialmente, a uma maior retenção de celulose na fibra.

Tabela 27: Composição em lenhina e homopolissacarídeos (% m / m madeira inicial a.s.) das pastas crivadas obtidas com a carga Lo_AE.

Referência da pasta	Rend. Crivado	Lenhina*	Ramn	Arab	Man	Galac	Xilose	Glucose
Lo_Kraft std	56,1	1,1	0,1	0,1	0,1	0,2	8,8	45,7
Lo_Rep AE perfil A	56,0	1,0	0,1	0,1	0,1	0,2	8,9	45,5
Lo_Rep AE perfil B	56,7	1,1	0,1	0,1	0,1	0,2	8,9	46,2

*) A quantidade de lenhina foi calculada através da relação, específica para o *E. globulus*, entre lenhina total e o IK da pasta crua [78].

Na literatura encontram-se alguns trabalhos acerca do efeito da repartição de carga AE na *performance* da madeira de bétula durante o cozimento *kraft*. Nestes trabalhos demonstrou-se que a diminuição da concentração AE durante a fase inicial do cozimento e no período inicial de tempo à temperatura máxima resulta, igualmente, num aumento do rendimento total do processo e da viscosidade da pasta. A caracterização química das pastas obtidas nesses trabalhos permitiu concluir que o maior rendimento obtido nos cozimentos efectuados com repartição da carga AE se devia, quase exclusivamente, a uma maior retenção da celulose na matriz fibrosa [237,238]. A madeira de *Eucalyptus Urograndis* mostrou uma resposta similar à repartição da carga AE ao longo do cozimento *kraft*. Segundo um trabalho de Shin e Stromberg [330], para uma mesma carga AE total adicionada, os cozimentos *kraft* de eucalipto realizados com uma menor concentração de AE durante a fase inicial e início da fase principal resultaram em rendimentos em polissacarídeos superiores que, da mesma forma, foram atribuídos a uma maior retenção de celulose nas fibras. No entanto, estes autores também verificaram que essas condições de alcalinidade efectiva também resultam num prejuízo da deslenhificação, já que os IK das pastas cruas são também mais elevados.

Os resultados obtidos permitem, uma vez mais, atestar a maior selectividade, medida em termos de rendimento total vs. IK, dos cozimentos realizados com a menor carga alcalina efectiva (*vide* Figura 85). A Figura 85 permite, ainda, constatar que o ganho de rendimento dos cozimentos efectuados com repartição da carga AE é mais significativo quando a carga AE total adicionada é também maior. Os maiores ganhos de rendimento são obtidos nos cozimentos efectuados com o

perfil B e C de alcalinidade, para os quais a concentração AE é significativamente mais baixa que a vigente no cozimento *kraft* std até ao ponto em que a quarta carga AE é introduzida no reactor (correspondendo a 20% da carga total AE). No entanto, a manutenção de uma concentração AE baixa até esse ponto proporciona não só uma diminuição da velocidade de degradação dos polissacarídeos, manifestada pelo aumento do rendimento e da viscosidade das pastas obtidas, mas também uma diminuição da velocidade de deslenhificação, traduzida pelo maior IK dessas pastas.

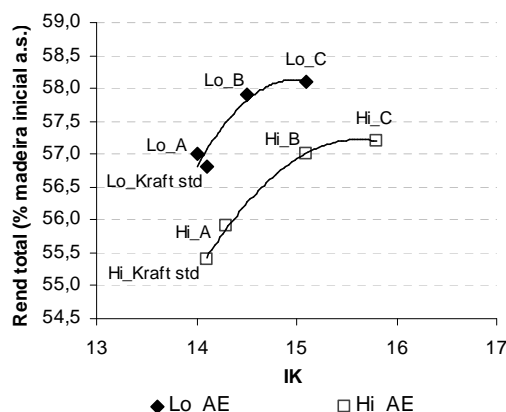


Figura 85: Rendimento total vs. IK dos cozimentos *kraft standard* e efectuados com repartição da carga AE por quatro pontos de adição (resultados apresentados na Tabela 26).

Na Figura 86 encontram-se representados os valores das viscosidades das pastas cruas obtidas nos cozimentos *kraft standard* e nos cozimentos efectuados com repartição da carga AE realizados com as duas cargas AE totais. Embora as pastas resultantes dos cozimentos efectuados com uma carga AE mais baixa apresentem, em média, uma viscosidade mais elevada que a das pastas obtidas com uma carga AE mais elevada, as diferenças existentes não são tão notórias como observadas para o rendimento total (*vide* Figura 85).

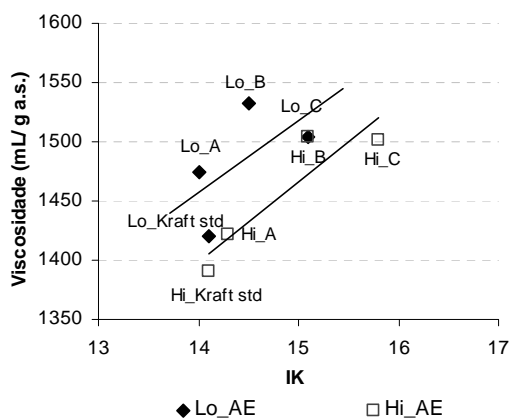


Figura 86: Viscosidade vs. IK dos cozimentos *kraft standard* e efectuados com repartição da carga AE por quatro pontos de adição (resultados apresentados na Tabela 26).

Na Figura 87 apresenta-se a relação entre o rendimento total do cozimento *kraft* e a concentração AE inicial na fase de impregnação. Nesta Figura observa-se que os pares de cozimentos: Lo_A e Lo_B; Hi_A e Hi_B possuem rendimentos totais bastante distintos apesar da concentração AE inicial na fase de impregnação ser a mesma para ambos os cozimentos do mesmo par. A concentração alcalina efectiva no início do tempo de patamar à temperatura máxima consegue explicar melhor os resultados obtidos em termos de rendimento total, tal como se observa na Figura 88. De notar, todavia, que as concentrações AE a que se referem as Figuras 87 e 88 apresentam algum grau de co-variação (não são variáveis independentes) e, como tal, apesar dos resultados de rendimento total serem mais explicados com a concentração AE no início do patamar a 160°C, a concentração AE inicial na fase de impregnação também tem influência nos resultados obtidos.

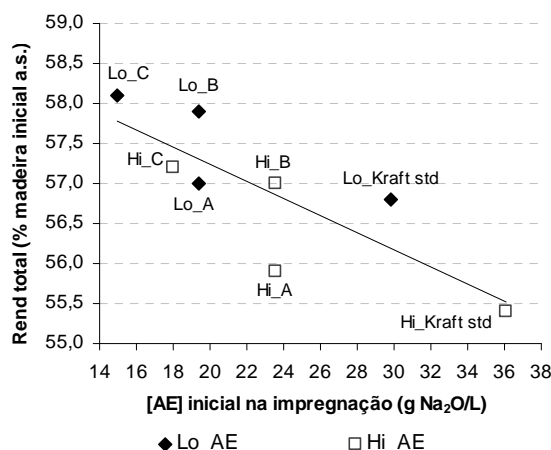


Figura 87: Efeito da [AE] inicial na fase de impregnação no rendimento total do cozimento *kraft*.

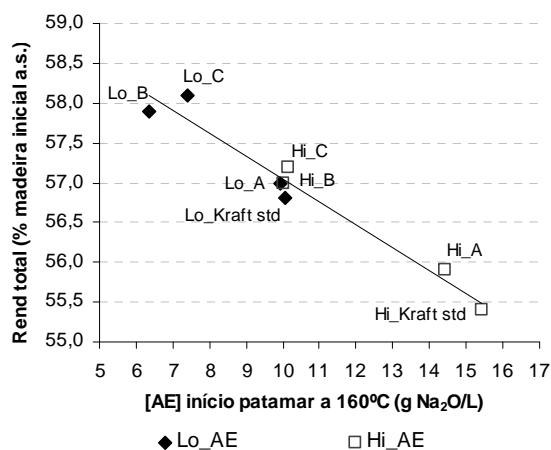


Figura 88: Efeito da [AE] no início do tempo de patamar à temperatura máxima no rendimento total do cozimento *kraft*.

A dependência entre a concentração AE no início do tempo de patamar à temperatura máxima permite explicar o facto do rendimento obtido no cozimento realizado com o perfil B de alcalinidade efectiva e com a carga AE mais elevada (Hi_B) ser similar ao obtido no cozimento *kraft* convencional realizado com uma carga AE total mais baixa e um maior tempo de cozimento (Lo_Kraft std), com a benesse deste último apresentar um maior grau de deslenhificação da pasta crua (cozimento mais selectivo - *vide* Figura 85). Mais uma vez, estes resultados demonstram que a carga AE total afecta de forma inegável o rendimento do processo de cozimento. É também sugerido que uma carga AE baixa, mais do que a repartição de carga AE ao longo do cozimento, é o factor determinante para uma retenção elevada dos polissacarídeos na matriz fibrosa.

O impacto da concentração AE inicial na fase de impregnação e da concentração AE no início do tempo de patamar a 160°C na viscosidade das pastas cruas obtidas é apresentado na Figura 89 e Figura 90, respectivamente. Verifica-se, tal como se observou para o rendimento total do cozimento *kraft*, que a concentração AE no início do patamar à temperatura máxima tem um maior impacto ao nível da viscosidade das pastas cruas que a concentração AE inicial na fase de impregnação.

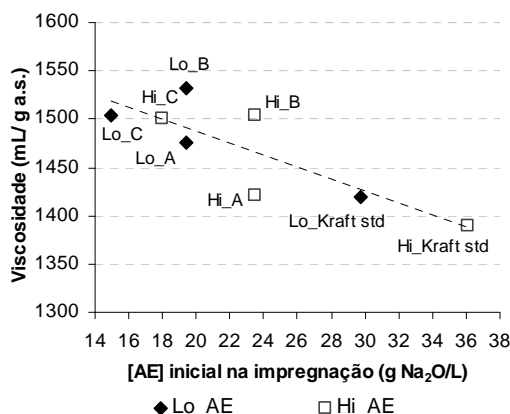


Figura 89: Efeito da [AE] inicial na fase de impregnação na viscosidade das pastas cruas.

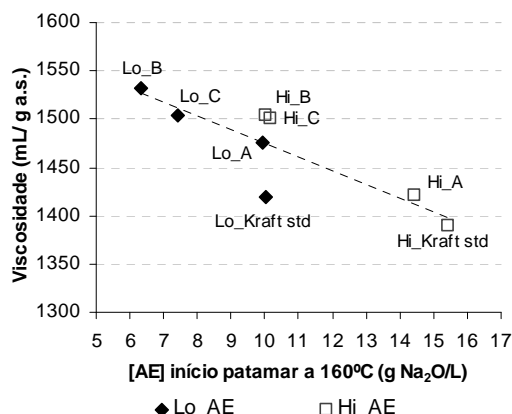
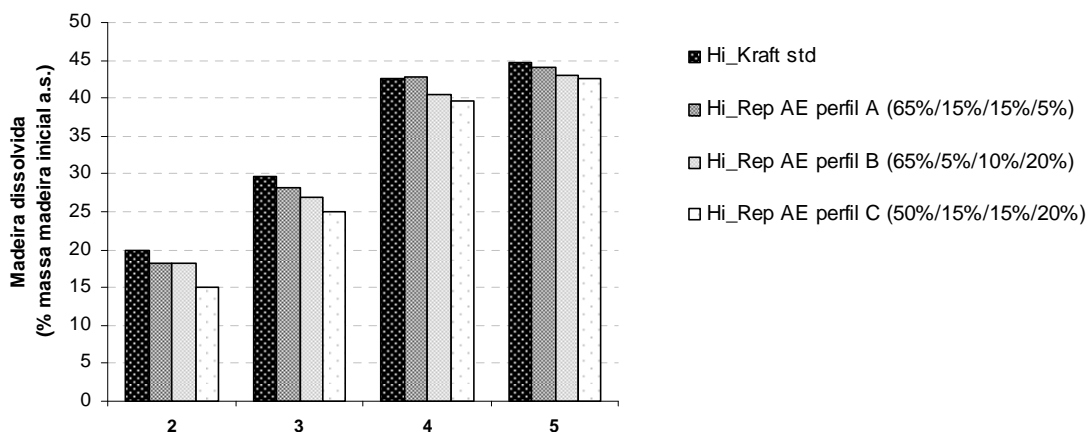


Figura 90: Efeito da [AE] no início do tempo de patamar à temperatura máxima na viscosidade das pastas cruas.

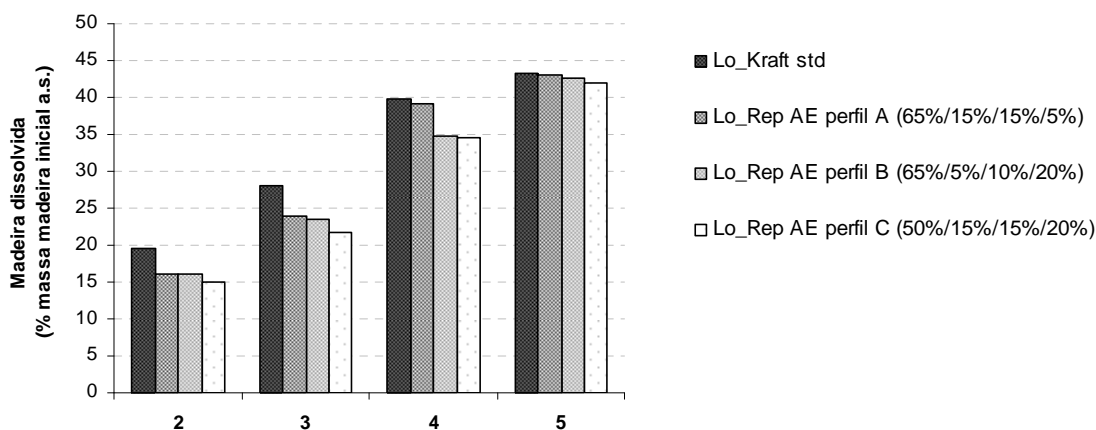
A evolução da quantidade de madeira dissolvida ao longo dos cozimentos também foi avaliada (*vide* secção 2.7 da Metodologia Experimental) e os resultados encontram-se na Figura 91 e Figura 92. Esta avaliação foi efectuada procedendo-se à interrupção dos cozimentos nos tempos de reacção coincidentes com os pontos de adição de carga AE: após a fase de impregnação (2), quando a temperatura atingiu o valor máximo (3) e após 30 minutos a 160°C (4).

A análise destas Figuras permite verificar que, tal como esperado, quanto menor for a carga AE acumulada até determinado ponto do cozimento, menor é a quantidade de madeira dissolvida. Este facto deve-se ao efeito directo da concentração do ião OH⁻ tanto na velocidade das reacções de degradação dos polissacarídeos, como na velocidade da reacção de deslenhificação. Estas Figuras também permitem concluir que durante a fase de impregnação, período de subida de temperatura desde 120°C até 160°C e período de tempo inicial (30 minutos) à temperatura máxima a perda de material é bastante expressiva. Pelo contrário, durante o período final à temperatura máxima (20 minutos no caso dos cozimentos Hi_AE e 50 minutos no caso dos cozimentos Lo_AE) a perda de material torna-se pouco significativa.



(2): Final da fase de impregnação; (3): Final da rampa de subida de temperatura ($T=160^{\circ}\text{C}$); (4): Após 30 minutos a $T=160^{\circ}\text{C}$; (5): Final do cozimento.

Figura 91: Evolução da massa de madeira dissolvida ao longo dos cozimentos *kraft* efectuados com carga AE total igual a 14,5%.



(2): Final da fase de impregnação; (3): Final da rampa de subida de temperatura ($T=160^{\circ}\text{C}$); (4): Após 30 minutos a $T=160^{\circ}\text{C}$; (5): Final do cozimento.

Figura 92: Evolução da massa de madeira dissolvida ao longo dos cozimentos *kraft* efectuados com carga AE total igual a 11,9%.

A Figura 91 indica que nos pontos (2) e (3), a quantidade de madeira dissolvida no cozimento efectuado com o perfil C é significativamente mais baixa que a observada nos outros cozimentos, mas no ponto (4) torna-se muito similar à do cozimento efectuado com o perfil B, verificando-se que neste ponto a carga AE acumulada adicionada nos dois cozimentos é igual (80% do total). Os cozimentos efectuados com o perfil B e C apresentam uma quantidade de madeira dissolvida muito similar, embora o cozimento efectuado com o perfil C tivesse conduzido a uma quantidade de incozidos mais elevada e a uma pasta com um grau de deslenhificação inferior (*vide* Tabela 26).

Como se observa na Figura 92, a evolução da quantidade de madeira dissolvida ao longo dos cozimentos efectuados com uma carga AE mais baixa apresenta um comportamento similar ao encontrado nos cozimentos efectuados com carga AE mais elevada. No entanto, as diferenças encontradas neste parâmetro entre os vários perfis de alcalinidade efectiva são menos notórias que as encontradas na Figura 91.

Aspectos a reter...

A adição de quatro cargas AE sequenciais ao longo do cozimento pode resultar em ganhos de rendimento do processo, relativamente ao cozimento *kraft* convencional (efectuado sem repartição de carga de químicos), que são tão mais significativos quanto maior for carga AE adicionada ao cozimento. Verifica-se, ainda, que para uma determinada carga AE total, a repartição dessa carga que resulta na diminuição da concentração AE, não só durante a fase de impregnação e subida de temperatura até 160°C, mas também durante o período inicial à temperatura máxima, relativamente à vigente no cozimento *kraft* convencional, é aquela que resulta no maior ganho de rendimento (perfis de alcalinidade B e C). O ganho de rendimento obtido com essa repartição de carga AE é acompanhado por um aumento da viscosidade da pasta, embora também resulte num menor grau de deslenhificação da mesma.

Uma vez que é durante o tempo à temperatura máxima que as reacções aleatórias de hidrólise alcalina nas cadeias de celulose se intensificam, e que a ocorrência destas reacções é sensível à concentração AE, é expectável que a menor concentração de iões OH⁻ durante esse período seja condição suficiente para uma menor degradação das cadeias de celulose que se manifesta nesse aumento da viscosidade da pasta. A análise comparativa da composição das pastas crivadas obtidas com dois perfis de alcalinidade efectiva diferentes (perfil A e B) indica que os maiores rendimentos totais obtidos nos cozimentos efectuados com o perfil B de concentração AE são, maioritariamente, atribuídos a uma maior retenção de celulose na matriz fibrosa.

Os resultados obtidos sugerem que a concentração alcalina efectiva durante o tempo de patamar à temperatura máxima possui um elevado impacto no rendimento total do cozimento e, como tal, a carga AE total adicionada ao cozimento *kraft*, mais do que a repartição de carga AE ao longo do cozimento, é o factor determinante para uma retenção elevada dos polissacarídeos na matriz fibrosa.

3.8 COMPARAÇÃO DOS DIFERENTES TIPOS DE COZIMENTO

Nesta secção do trabalho fez-se um estudo mais aprofundado do efeito da repartição da carga AE e do uso de antraquinona na *performance* do *E. globulus* no processo de cozimento. Os resultados foram comparados com os obtidos no cozimento *kraft* std efectuado com a introdução da carga total de químicos no início do processo. A carga AE total foi mantida constante em todos os cozimentos e igual a 11,9% (Lo_AE), o IS também foi constante e igual a 30%, o que corresponde a uma carga AA total constante e igual a 14%. Todos os cozimentos foram realizados usando o perfil de temperatura apresentado na Figura 93. O perfil de alcalinidade efectiva do cozimento efectuado com repartição da carga AE corresponde ao perfil A: 65%/15%/15%/5% (*vide* Figura 84). O cozimento efectuado com adição de AQ é designado por Kraft+AQ e a carga de aditivo, introduzida no início do cozimento, correspondeu a 0,1% da massa de madeira a.s. usada (*vide* secção 2.8 da Metodologia Experimental). Os resultados dos três tipos de cozimento efectuados com carga AE total igual a 11,9% são apresentados na Tabela 28.

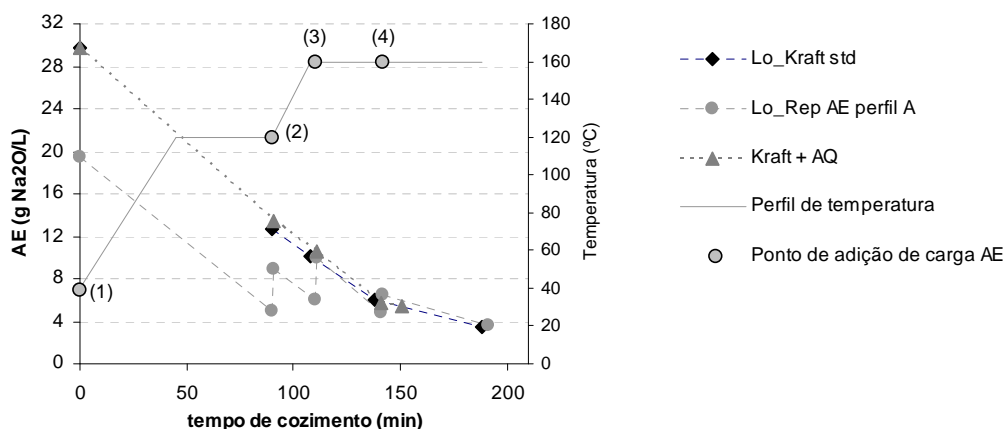


Figura 93: Perfis da concentração AE dos cozimentos *kraft* efectuados com carga AE total igual a 11,9%.

Tabela 28: Resultados dos diferentes tipos de cozimento efectuados com igual carga AE total (Lo_AE=11,9%).

Referência do cozimento	Tempo patamar (min)	IK	Rend Total (%)	Rend Crivado (%)	Inc (%)	Viscosidade (mL/g a.s.)	Consumo AE (g Na ₂ O/kg madeira a.s.)
Lo_Kraft std	80	14,1	56,8	56,1	0,7	1420	105,5
Lo_Rep AE perfil A	80	14,0	57,0	56,0	1,0	1475	104,0
Kraft+AQ	40	14,1	58,7	57,2	1,5	1390	97,5

Para cada tipo de cozimento, o tempo de patamar à temperatura máxima foi ajustado de modo a obter pastas com IK de cerca de 14. Tal como já foi discutido, a adição de AQ aumenta a

velocidade de deslenhificação do processo e, portanto, o tempo de patamar do cozimento aditivado para obtenção de uma pasta com um IK similar à da pasta *kraft* std foi, significativamente, menor. Por um lado, o menor tempo de patamar à temperatura máxima contribuiu, indubitavelmente, para os maiores rendimentos total e crivado deste cozimento, mas, por outro lado, limitou os fenómenos de transferência de massa entre o licor de cozimento e as aparas maiores, mais densas ou nós, conduzindo a um aumento considerável do teor de incozidos. O maior rendimento total deste cozimento reflecte-se, de forma directa, numa poupança da carga alcalina efectiva de cerca de 8%.

Como já foi apresentado na secção anterior, o cozimento efectuado com repartição da carga AE que resultou no perfil A da concentração alcalina não conduziu a ganhos significativos quer do rendimento total, quer do crivado, relativamente aos rendimentos obtidos no cozimento *kraft* convencional. Este resultado deve-se ao facto das concentrações AE durante o tempo de patamar à temperatura máxima destes dois cozimentos serem muito similares.

3.8.1 Comportamento da lenhina

As curvas de deslenhificação dos três diferentes tipos de cozimento são apresentadas na Figura 94. A dissolução da lenhina ao longo do cozimento pode ser dividida pelas três típicas fases da deslenhificação [56]. Durante a fase inicial da deslenhificação, coincidente com a fase de impregnação, é removida cerca de 19% a 22% da lenhina total. O consumo de carga AE durante esta fase inicial é muito elevado, situando-se entre 55% e 61% do consumo total de AE (*vide* Figura 93). Para temperaturas superiores a 120°C, a velocidade de deslenhificação aumenta consideravelmente e mantém-se elevada até que cerca de 90% da quantidade de lenhina total é removida (fase principal). A fase final do cozimento é caracterizada por uma diminuição na velocidade de deslenhificação.

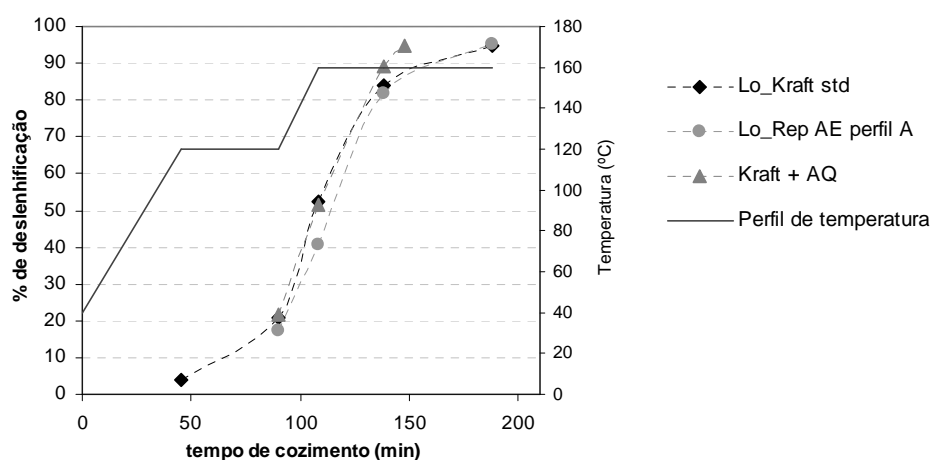


Figura 94: Curvas de deslenhificação dos cozimentos realizados com carga AE total igual a 11,9%.

A análise da Figura 94 permite verificar que, relativamente ao cozimento *kraft* std, a quantidade de lenhina removida no cozimento efectuado com repartição de carga é menor durante a fase de impregnação e no período de subida de temperatura desde 120°C até 160°C. Contudo, após 30 minutos à temperatura máxima, após se ter adicionado 95% da carga AE total, a quantidade de lenhina removida torna-se similar, obtendo-se, no final dos cozimentos, pastas com igual IK.

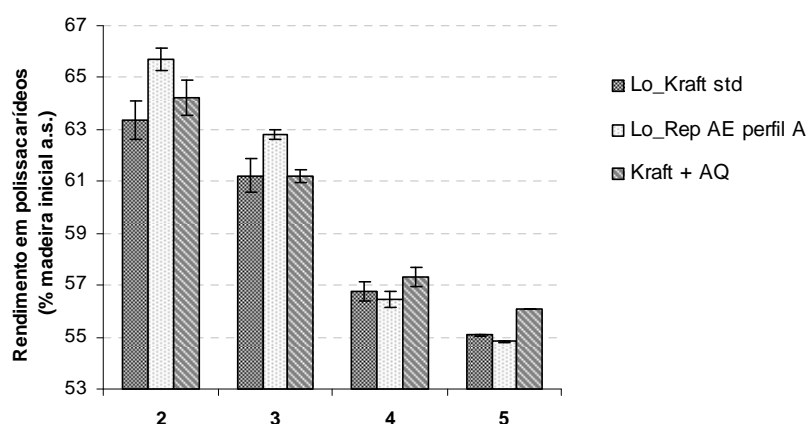
O efeito catalítico da AQ na deslenhificação está de acordo com a explicação dada por Samp e Li [181] baseada no ciclo de solubilidade da AQ e da sua forma reduzida. Inicialmente as partículas insolúveis de AQ encontram-se em suspensão no licor de cozimento ou depositadas na superfície das aparas. À medida que a temperatura aumenta a AQ é reduzida, essencialmente pelos terminais redutores dos polissacarídeos dissolvidos, transformando-se em AHQ. A interpretação feita pelos autores supracitados dos resultados experimentais obtidos por Fleming *et al.* [182] sugere que a concentração máxima de AHQ no licor atinge o valor máximo para uma temperatura próxima de 120°C. As moléculas de AHQ, por serem solúveis em meio alcalino, difundem-se para o interior das aparas onde por reacção com a lenhina são, novamente, oxidadas a AQ. Pelo facto da difusão ser um mecanismo de transporte lento, sugere-se que a reacção catalítica com a lenhina ocorra perto da temperatura máxima de cozimento, o que está de acordo tanto com os resultados experimentais de Fleming *et al.* [182], como com os resultados obtidos neste trabalho. De facto, pelos resultados apresentados na Figura 94 pode verificar-se que durante as etapas iniciais do cozimento (fase de impregnação e subida de temperatura desde 120°C até 160°C) não é detectado o efeito catalítico da AQ na velocidade de deslenhificação. Os resultados obtidos comprovam que é durante o tempo de patamar à temperatura máxima que o aumento da velocidade de deslenhificação torna-se notório, permitindo que a pasta atinja o grau de deslenhificação pretendido (IK próximo de 14) em metade do tempo de patamar dos outros dois cozimentos. Deve ser, ainda, salientado que quando a temperatura atinge o valor máximo a estrutura da madeira possui uma maior acessibilidade, criada pelos processos de deslenhificação e de remoção dos polissacarídeos da parede celular, o que também facilita os fenómenos de transporte da AHQ para os sítios activos da reacção de deslenhificação.

3.8.2 Comportamento dos principais polissacarídeos

Os rendimentos em polissacarídeos ao longo dos três tipos de cozimento encontram-se na Figura 95. Estes rendimentos foram calculados usando a quantidade de madeira dissolvida em cada etapa do cozimento e a quantidade de lenhina total presente na fase sólida remanescente.

Tal como já foi apresentado na secção anterior, o cozimento realizado com repartição da carga AE conduz a uma maior retenção dos polissacarídeos nos estágios de cozimento em que

carga AE total adicionada é mais baixa que a usada no cozimento convencional (final da impregnação, com introdução de 65% da carga AE total, e quando a temperatura atingiu o valor máximo, com 80% da carga AE total introduzida). Nestes estágios do cozimento repartido, os maiores rendimentos em polissacarídeos também são acompanhados por uma taxa de deslenhificação mais baixa, tal como foi observado na Figura 94.



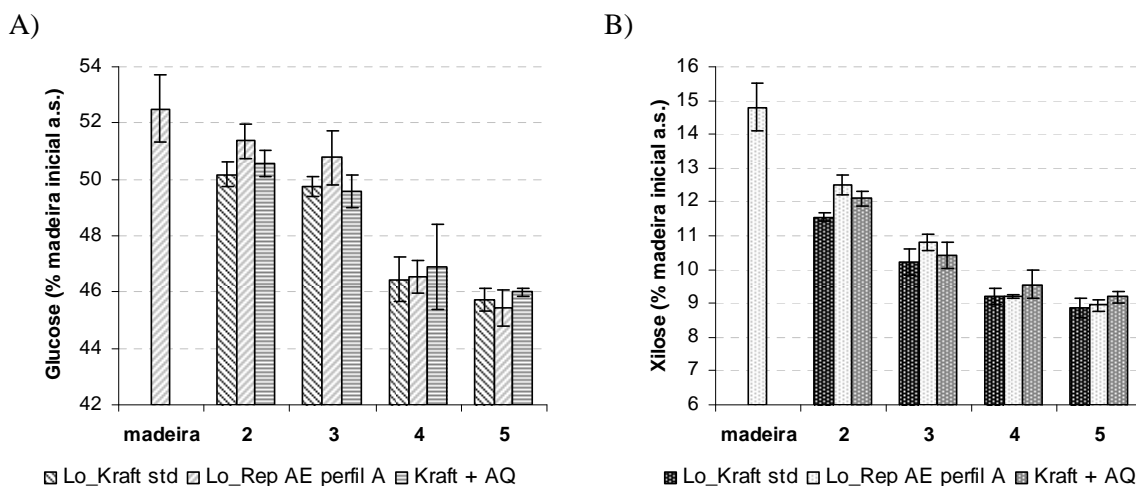
(2): Final da fase de impregnação; (3): Final da rampa de subida de temperatura ($T=160^{\circ}\text{C}$); (4): Após 30 minutos a $T=160^{\circ}\text{C}$; (5): Final do cozimento.

Figura 95: Rendimentos em polissacarídeos dos cozimentos realizados com $\text{AE}=11,9\%$.

Tal como se esperava, a acção estabilizadora da AQ nos polissacarídeos é notável apenas durante o tempo de patamar à temperatura máxima. Como já foi referido, espera-se que durante as etapas iniciais do processo (fase de impregnação e subida de temperatura desde 120°C até 160°C) a AHQ seja difundida para o interior das aparas onde reage com a lenhina, acelerando o processo de deslenhificação e transformando-se, novamente, em AQ. São estas moléculas de AQ retidas na fase sólida que, ao reagir com os terminais redutores dos polissacarídeos, promovem a sua retenção na matriz fibrosa. Deste modo, torna-se evidente que é durante período de cozimento à temperatura máxima que a acção da AQ se torna notável, não só ao nível da remoção de lenhina, mas também ao nível da estabilização dos polissacarídeos.

Para o elevado valor do rendimento em polissacarídeos do cozimento aditivado terá contribuído, não só, o efeito estabilizador da AQ nos polissacarídeos, como também a maior velocidade de deslenhificação durante o tempo de patamar à temperatura máxima. A aceleração do processo de deslenhificação, promovida pelo aditivo, permitiu encurtar o tempo de patamar significativamente e assim poupar os polissacarídeos a uma exposição mais prolongada ao ataque alcalino.

As madeiras parcialmente deslenhificadas correspondentes aos pontos (2), (3) e (4) da Figura 95 e as pastas cruas crivadas (ponto (5) da Figura 95) foram caracterizada em termos de açúcares neutros. Os valores de açúcares nas amostras, calculados como homopolissacarídeos, foram normalizados de forma a que o seu somatório igualasse o rendimento em polissacarídeos. Os resultados referentes aos açúcares maioritários presentes nestas amostras, glucose e xilose, encontram-se na Figura 96 A) e B), respectivamente.



(2): Final da fase de impregnação; (3): Final da rampa de subida de temperatura ($T=160^{\circ}\text{C}$); (4): Após 30 minutos a $T=160^{\circ}\text{C}$; (5): Final do cozimento.

Figura 96: Teor de Glucose (A) e de xilose (B) (como homopolissacarídeo, % m/m madeira inicial a.s.) na madeira parcialmente deslenhificada e pastas cruas obtidas nos cozimentos *kraft* realizados com $\text{AE}=11,9\%$.

A Figura 96 A) mostra que durante o cozimento *kraft* é removida cerca de 13% da quantidade total de glucose presente na madeira. Os períodos do cozimento mais críticos para a remoção de glucose incluem a fase de impregnação e o período inicial à temperatura máxima ((3) para (4), Figura 96 A).

Durante a fase de impregnação, a quantidade de glucose removida constitui 1% a 2% da massa de madeira a.s. inicial, correspondendo entre 15% a 35% da quantidade total deste açúcar removida durante todo o cozimento. Como já foi discutido anteriormente, a elevada remoção de glucose durante a fase inicial da madeira de *E. globulus* deve-se, provavelmente, à dissolução e/ou reacções de *peeling* das glucanas, presentes em quantidades significativas nesta madeira, e da celulose amorfa mais acessível ao reagente alcalino.

Durante os primeiros 30 minutos à temperatura máxima ((3) para (4), Figura 96 A) a perda de glucose constitui entre 40% e 60% da quantidade total de glucose removida durante todo o processo. A perda de glucose durante este período é atribuída, essencialmente, às reacções de *peeling* secundário que ocorrem nas unidades terminais das cadeias de celulose que sofreram

reações de hidrólise alcalina [56]. Durante este período de tempo a maior perda de celulose ocorreu no caso do cozimento efectuado com repartição de carga e deveu-se à adição da terceira carga de AE que totalizou 95% da carga AE total aplicada.

No restante tempo à temperatura máxima ((4) para (5), Figura 96 A) a perda de celulose é reduzida e representa entre 10% a 15% da perda total de glucose durante o cozimento. A baixa remoção de celulose durante este período final do cozimento pode dever-se a dois factores. Por um lado, a baixa concentração AE durante este período (entre 6,5 e 3,5 gNa₂O/L – vide Figura 93) limita a velocidade das reacções de degradação dos polissacarídeos, nomeadamente das reacções aleatórias de hidrólise alcalina. Por outro, as reacções de *peeling* das cadeias de celulose também se tornam menos frequentes devido a restrições físicas no acesso do reagente alcalino às regiões cristalinas da celulose (inibição física).

Na Figura 96 B) apresenta-se a evolução da quantidade de xilose na matriz fibrosa ao longo do cozimento. Verifica-se que durante o cozimento *kraft* é removida cerca de 39% a 41% da quantidade total de xilose presente na madeira.

Verifica-se que é durante a fase de impregnação que ocorrem as maiores perdas de xilana, que correspondendo entre 40% a 60% da quantidade total de xilanas removidas em todo o cozimento. Para a madeira de *E. globulus*, tal como se mostrou na secção 3.5.1, a remoção desta hemicelulose durante a fase inicial do cozimento é dependente da concentração de AE apenas para valores de carga AE total inferiores a 15%. Para valores de carga AE inicial superiores a 15% a retenção de xilanas na fase sólida torna-se aproximadamente constante.

Contrariamente ao que acontece com a glucose, cuja retenção se mantém praticamente inalterável durante período de subida de temperatura desde 120°C até 160°C ((2) para (3), Figura 96 A), as perdas de xilana durante este período são significativas ((2) para (3), Figura 96 B). Neste trabalho é sugerido que os mecanismos de remoção das xilanas da matriz sólida durante a etapa de subida de temperatura são os mesmos que conduzem à remoção desta hemicelulose durante a fase de impregnação.

Durante o tempo inicial de patamar à temperatura máxima ((3) para (4), Figura 96 B) a velocidade de remoção das xilanas da fase sólida é atenuada. Verifica-se que apenas para o cozimento efectuado com repartição da carga AE, a perda de xilana durante os primeiros 30 minutos à temperatura máxima é similar à perda desta hemicelulose durante a fase de subida de temperatura desde 120°C até 160°C, o que é atribuído à adição da terceira carga AE (15% da carga AE total). A estabilidade na retenção das xilanas na matriz fibrosa na fase final dos cozimentos, bem como a elevada quantidade de xilanas retida na fibra (correspondente a cerca de 60% da quantidade total de xilose presente inicialmente na madeira) podem ser atribuídas a dois factores distintos. Por um lado, e como já foi referido, a diminuta concentração AE durante este período do

cozimento. Por outro, a estrutura peculiar das xilanas do *E. globulus* dificulta as reacções de degradação desta hemicelulose.

O comportamento das xilanas de *E. globulus* durante o cozimento *kraft* assemelha-se ao comportamento das xilanas de madeira de bétula durante o mesmo processo. Dahlman [331] num trabalho recente mostrou que, tal como acontece com a xilanas de *E. globulus*, as xilanas da madeira de bétula são rapidamente removidas da madeira durante a fase inicial do cozimento *kraft*, mantendo-se depois num nível de retenção na madeira aproximadamente constante durante as fases principal e residual do cozimento *kraft*. Outros trabalhos de referência mais antigos defendem, igualmente, que este comportamento das xilanas é típico para as madeiras folhosas [64,332].

A composição química detalhada das pastas crivadas obtidas nos três tipos de cozimento efectuados é apresentada na Tabela 29.

Tabela 29: Composição em homopolissacarídeos (% m / m madeira inicial a.s.) das pastas com IK~14 obtidas nos cozimentos realizados com AE=11,9%.

Referência da pasta	Ramnose	Arabinose	Manose	Galactose	Xilose	Glucose
Lo_Kraft std	0,1	0,1	0,1	0,2	8,8	45,7
Lo_Rep AE perfil A	0,1	0,1	0,1	0,2	8,9	45,5
Kraft+AQ	0,1	0,2	0,2	0,4	9,2	46,0

As composições em açúcares neutros das pastas obtidas no cozimento *kraft* std e no cozimento efectuado com repartição de carga são muito similares, indicando que a repartição de carga, para um nível baixo de carga AE total, não afecta a retenção de xilanas ou de celulose na parede celular das fibras. Os valores das viscosidades destas pastas apresentam, contudo, alguma discrepância (*vide* Tabela 28). Uma vez que o aumento da viscosidade da pasta obtida com repartição de carga não se deve a uma maior retenção de celulose, espera-se que as cadeias de celulose nessa pasta se encontrem mais preservadas. No início do tempo de patamar à temperatura máxima a concentração AE vigente nos dois cozimentos (Lo_Kraft std e Lo_Rep AE perfil A) é similar, todavia a matriz fibrosa do cozimento repartido encontra-se menos porosa (menor grau de deslenhificação – *vide* Figura 94 e maior quantidade de polissacarídeos retidos na matriz fibrosa – *vide* Figura 95) e, como tal, tanto as hemiceluloses como a lenhina retidas na fase sólida podem constituir uma barreira física de protecção às cadeias de celulose, minimizando a ocorrência das reacções de clivagem das ligações glicosídicas nessas cadeias.

A análise dos resultados da Tabela 29 permite mostrar que o maior rendimento crivado do cozimento efectuado com AQ se deve a uma maior retenção de xilana e, também, de celulose na fibra. A maior retenção de xilanas na pasta aditivada está coerente com as maiores quantidades de arabinose e galactose nesta mesma pasta. Estes monómeros são constituintes das ramnoarabinogalactanas, apontadas como sendo um dos polissacarídeos que se encontra ligado às xilanas através dos resíduos de ácido 4-*O*-metilglucurónico existentes na cadeia [21,22].

Apesar das composições químicas ligeiramente diferentes das pastas *kraft* std e aditivada, os valores das viscosidades destas pastas são muito similares (*vide* Tabela 28). Para o facto da viscosidade da pasta aditivada não apresentar um valor superior ao da pasta *kraft* std podem existir duas explicações possíveis. Por um lado, a maior retenção de xilanas na pasta diminui a massa molecular média das cadeias poliméricas da fibra que se reflecte numa diminuição da viscosidade. Por outro, as cadeias de celulose da pasta aditivada podem apresentar uma menor preservação devido à ocorrência de reacções de hidrólise alcalina promovidas pela oxidação dos grupos hidroxilo a grupos carbonilo pela AQ [333]. Note-se, contudo, que esta última hipótese para a diminuição da viscosidade da pasta não é consensual, pois existem trabalhos na literatura que atestam que a energia de activação da clivagem hidrolítica das ligações glicosídicas da celulose não é afectada pela adição de AQ ao processo de cozimento [257,334].

As pastas crivadas obtidas nos diferentes cozimentos foram dissolvidas em *N,N*-dimetilamina com LiCl, tendo-se obtido uma solução viscosa que foi analisado por GPC. Os cromatogramas obtidos, apresentados na Figura 97, são bimodais, sendo o primeiro pico (menor tempo de eluição) correspondente aos componentes com maior massa molecular, ou seja às cadeias de celulose, e o segundo pico (maior tempo de eluição) atribuído aos componentes com menor massa molecular, nomeadamente às hemiceluloses e aos fragmentos de lenhina presentes nas pastas [335,336].

A determinação das massas moleculares através dos tempos de eluição obtidos e da respectiva curva de calibração, efectuada com polímeros com massas moleculares *standard*, resultou em valores para as massas moleculares da celulose sobredimensionados. Esta observação experimental pode estar relacionada com o facto da lenhina existente nas pastas constituir pontos de ligação entre as cadeias de celulose e as de hemiceluloses, tornando-as maiores do que na realidade estas são. Deste modo, os cromatogramas apresentados apenas permitem fazer uma análise qualitativa dos resultados. A análise quantitativa da distribuição das massas moleculares nas pastas seria possível através de um pré-tratamento da pasta que removesse a lenhina residual da sua matriz fibrosa (usando, por exemplo, o ácido peracético). Os cromatogramas das várias pastas apresentam uma forma muito similar e as diferenças nos tempos de eluição correspondentes à intensidade máxima do primeiro pico, que pode ser usada como uma medida da massa molecular

da celulose, são pouco notórias. Todavia, observa-se que o tempo de eluição correspondente ao primeiro pico da pasta *kraft* aditivada se encontra ligeiramente desviado para a esquerda, podendo indicar uma maior preservação das cadeias de celulose nesta pasta. Apesar de ser expectável que as cadeias de celulose da pasta Lo_Rep AE perfil A estejam mais preservadas que as da pasta *kraft* std, esse facto não consegue ser comprovado pela análise dos cromatogramas apresentados na Figura 97.

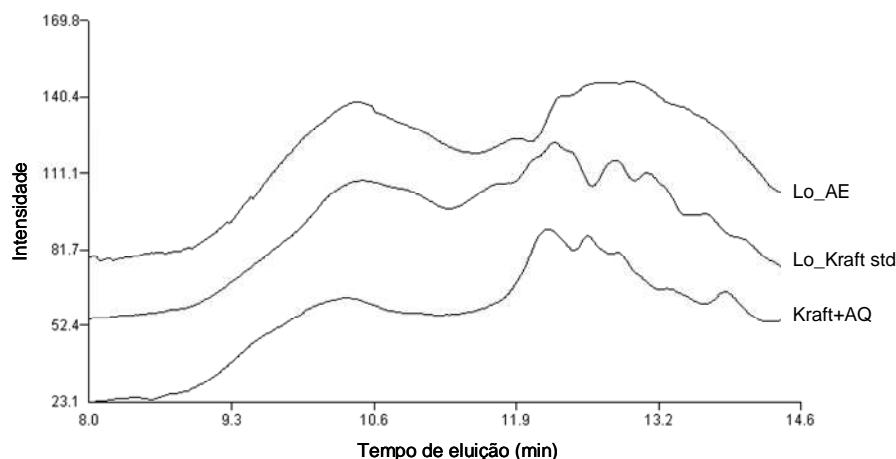
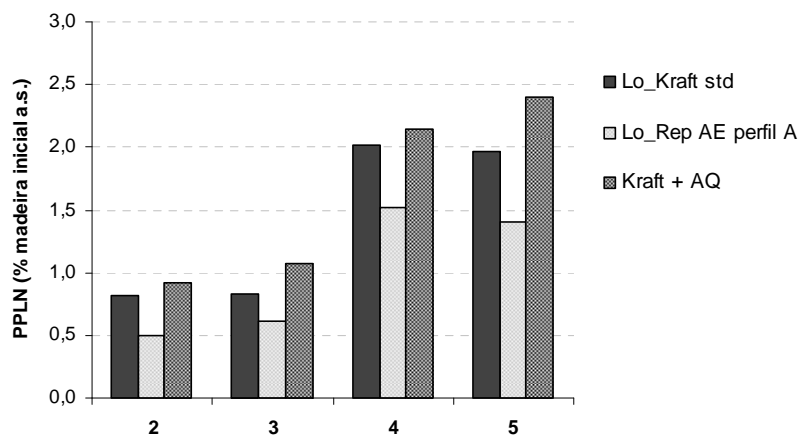


Figura 97: Cromatograma de permeação em gel das pastas cruas obtidas nos cozimentos *kraft* realizados com AE=11,9%.

3.8.2.1 Polissacarídeos precipitados do licor negro

Os polissacarídeos não degradados dissolvidos no licor negro (polissacarídeos precipitáveis), PPLN, foram isolados, quantificados e caracterizados em termos de açúcares neutros e teor de cinzas. Os valores apresentados na Figura 98 são referentes, apenas, à quantidade da fracção polissacarídica do precipitado, cuja composição também incluía cinzas e lenhina em quantidades não desprezáveis. O valor médio do teor de cinzas nas amostras de PPLN situou-se em cerca de 5%, enquanto que o teor de lenhina (calculado por balanço de massa, usando a massa total do precipitado obtido e o teor de cinzas e de polissacarídeos nesse precipitado) variou entre cerca de 10% e 40%.

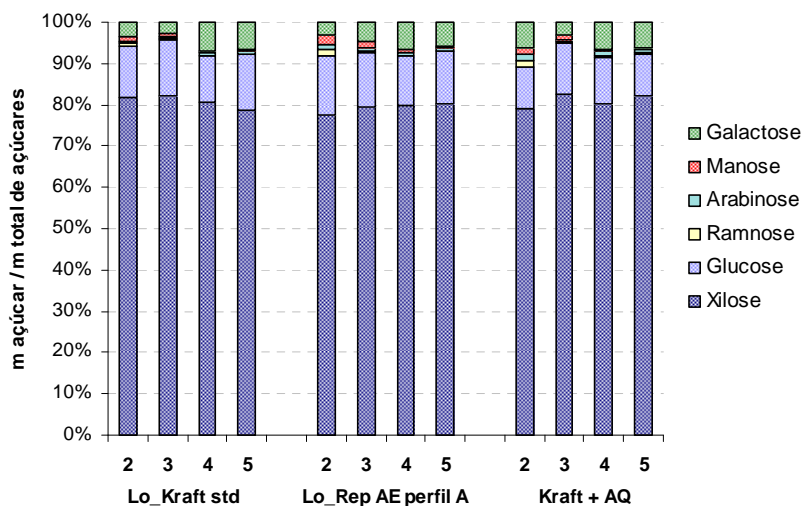
A análise desta Figura permite verificar que durante a fase de impregnação e período de subida de temperatura até 160°C (2 e 3 da Figura 98) a quantidade de polissacarídeos não degradados dissolvidos no licor mantém-se aproximadamente constante. Observa-se, ainda, um considerável aumento da quantidade de polissacarídeos dissolvidos durante a etapa inicial à temperatura máxima do cozimento (4 da Figura 98), atribuído à dissolução directa das cadeias de polissacarídeos que foram encurtadas pelas reacções aleatórias de hidrólise alcalina.



(2): Final da fase de impregnação; (3): Final da rampa de subida de temperatura (T=160°C); (4): Após 30 minutos a T=160°C; (5): Final do cozimento.

Figura 98: Quantidade de polissacarídeos precipitados do licor negro (PPLN) em várias etapas dos cozimentos.

Os resultados da caracterização química dos polissacarídeos precipitados do licor negro em termos de açúcares neutros são apresentados na Figura 99. Os resultados apresentados permitem concluir que as xilanas representam cerca de 78% a 83%, em massa, da fracção polissacarídica total precipitável dissolvida no licor. Noutros trabalhos, a análise química dos licores de cozimento de bétula já havia permitido a identificação da xilana como o polissacarídeo mais abundante na fracção polissacarídica não degradada dissolvida nesses licores [132,237].

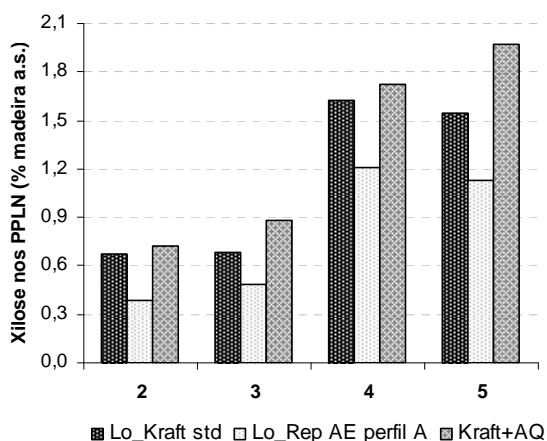


(2): Final da fase de impregnação; (3): Final da rampa de subida de temperatura (T=160°C); (4): Após 30 minutos a T=160°C; (5): Final do cozimento.

Figura 99: Composição em açúcares neutros (calculados como homopolissacarídeos) dos polissacarídeos precipitados do licor negro.

A quantidade de glucose nos PPLN representa cerca de 10% a 14% da massa da fracção polissacarídica não degradada dissolvida no licor (fracção polissacarídica precipitável). A análise estrutural dos PPLN realizada por Lisboa *et al.* [327] permitiu concluir que os oligómeros de glucana constituem a principal fonte de glucose na fracção polissacarídica do precipitado. A quantidade de glucose nos PPLN mantém-se aproximadamente constante ao longo do cozimento, evidenciando uma estabilidade não esperada destes oligómeros. Mais recentemente, o nosso grupo de investigação procedeu a uma caracterização estrutural dos PPLN mais detalhada que permitiu detectar que os oligómeros de glucana se encontram ligados aos resíduos de MeGlucA das xilanas dissolvidas, fundamentando, desta forma, a estabilidade dos mesmos ao longo do cozimento [337]. A quantidade de galactose presente nos PPLN também é significativa, podendo corresponder até cerca de 7% da massa da fracção polissacarídica total do precipitado. Sugere-se que a grande maioria destas unidades de galactose esteja ligada às xilanas através dos resíduos de MeGlucA [21,22].

Os teores de xilose nos PPLN (base massa de madeira inicial a.s.) são apresentados na Figura 100. Na Figura 101, por sua vez, é apresentada a relação entre a quantidade de xilanas precipitáveis no licor negro e a quantidade total de xilanas removidas da madeira (*vide* Figura 96B).



(2): Final da fase de impregnação; (3): Final da rampa de subida de temperatura (T=160°C); (4): Após 30 minutos a T=160°C; (5): Final do cozimento.

Figura 100: Teor de xilose (calculada como homopolissacarídeo, % m / m madeira inicial a.s.) nos PPLN.

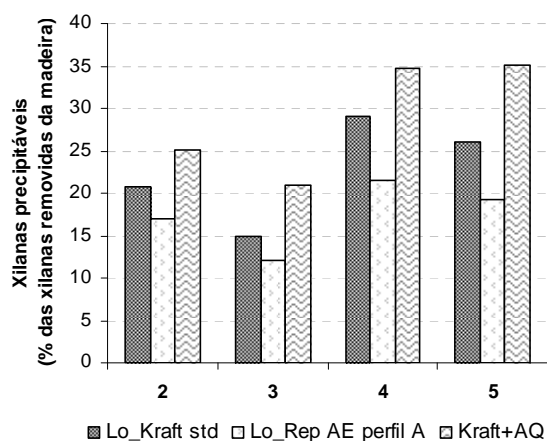


Figura 101: Relação entre a quantidade de xilanas precipitáveis no licor negro e a quantidade total de xilanas removidas da madeira.

A Figura 101 indica que após a fase de impregnação apenas cerca de 17% a 25% da quantidade total de xilanas removidas da madeira é precipitável, o que significa que grande parte

das xilanas removidas da madeira durante esta fase se encontram no licor negro quer na forma de monómeros ou oligómeros dissolvidos (não precipitáveis), quer na forma ácida resultante da degradação dos monómeros de xilose (principalmente ácido xiloisossacarínico, ácido 2-hidroxibutanóico e ácido láctico [105]). A neutralização destes ácidos orgânicos é, em larga medida, responsável pelo elevado consumo de reagente alcalino durante esse estágio inicial do cozimento, observado na Figura 93.

Lisboa *et al.* [327] recorreram à técnica de RMN de protão para demonstrar que as xilanas removidas da madeira durante a fase inicial do cozimento *kraft* são muito ramificadas, pois possuem um elevado número de unidades de xilose substituídas com ácidos urónicos, nomeadamente MeGlucA (terminal e substituído) e HexA. Outros trabalhos efectuados com madeira folhosa também evidenciam a solubilização preferencial das xilanas ramificadas durante o cozimento *kraft* [326,338]. Segundo alguns autores, as xilanas ramificadas da madeira folhosa encontram-se, maioritariamente, à superfície das fibras [65,339,340]. Como tal, a acrescer à especificidade estrutural da hemicelulose que a torna mais solúvel, há também a possibilidade de um efeito topoquímico para a dissolução preferencial das xilanas ramificadas, uma vez que se encontram mais susceptíveis ao ataque alcalino [65].

Uma vez que as xilanas ramificadas são muito solúveis em meio alcalino sugere-se que a dissolução directa destas no meio alcalino contribua significativamente para a remoção desta hemicelulose da madeira durante a fase inicial do cozimento. O facto da quantidade de xilose precipitável constituir apenas cerca de 17% a 25% da quantidade de xilanas removidas da madeira está, por um lado, relacionado com a ocorrência de reacções de *peeling* nas cadeias dissolvidas, diminuindo-lhes o peso molecular, e, por outro, com o processo de precipitação das hemiceluloses que, por estas serem bastante ramificadas, pode apresentar um baixo rendimento. Paralelamente, reconhece-se que as reacções de *peeling* primário também contribuem para a perda de xilanas da madeira durante a fase de impregnação, originando a libertação de monómeros de xilose não precipitáveis das cadeias.

No período de subida de temperatura desde 120°C até ao valor máximo, a quantidade de xilose removida da madeira foi significativa (*vide* Figura 96 B), enquanto que a quantidade de xilose nos PPLN apenas aumentou ligeiramente (*vide* Figura 100). Neste ponto deve referir-se que a quantidade de xilose removida da madeira foi determinada por balanço mássico, usando a quantidade de açúcares na madeira parcialmente deslenhificada exaustivamente lavada. Por outro lado, as xilanas precipitáveis foram determinadas no licor negro que se extrai prontamente do sistema nos pontos indicados na legenda das Figuras 100 e 101. Uma vez que o tempo que medeia o ponto de amostragem 2 e 3 indicados nas Figuras 100 e 101 é muito curto (cerca de 20 minutos) poderá ter acontecido que os fragmentos de xilanas removidas da madeira não tenham tido tempo

suficiente para se difundirem para o seio do licor e, como tal, a quantidade PPLN referentes ao ponto 3 da Figura 100 podem estar subdimensionados. Esta hipótese, a par com as reacções de degradação das xilanas que ocorrem no seio do licor, permitem explicar o facto da quantidade relativa de xilanas precipitáveis ter diminuído do final da fase de impregnação até ao ponto em que a temperatura atinge o valor máximo (2 para 3 da Figura 101).

As menores quantidades de xilose nos PPLN do cozimento efectuado com repartição da carga AE, relativamente ao cozimento *kraft* std, durante a fase de impregnação e o período de subida de temperatura até 160°C (*vide* Figura 100), está relacionada com a menor concentração AE no licor desse cozimento durante esses períodos, que conduziu a menores velocidades de remoção das xilanas da fase sólida (*vide* Figura 96 B).

A Figura 100 indica que, para os três tipos de cozimento, a quantidade de xilose nos PPLN quase duplica durante os primeiros 30 minutos à temperatura máxima, embora a velocidade de remoção de xilose da matriz fibrosa comece a diminuir durante este período (*vide* Figura 96 B). O aumento significativo da quantidade de xilanas precipitáveis durante esta etapa inicial à temperatura máxima confirma a importância das reacções de hidrólise alcalina durante este período do cozimento alcalino. Verifica-se que, para o cozimento *kraft* std e o cozimento aditivado, a quantidade de xilose nos PPLN representa mais de 90% da quantidade total de xilose removida da fase sólida durante este período de tempo. Deste modo, pode concluir-se que, durante este período, as reacções de *peeling* secundário nas cadeias de xilanas não são significativas para perda de rendimento do processo. Por outro lado, pode, ainda, prever-se uma desaceleração dos mecanismos de degradação das xilanas dissolvidas no licor durante este período.

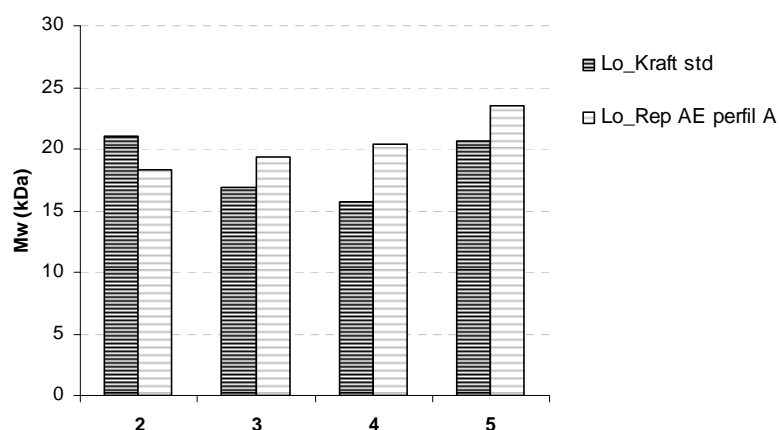
Durante o restante tempo de patamar à temperatura máxima, a quantidade de xilanas na pasta torna-se aproximadamente constante (*vide* Figura 96 B). O facto da quantidade de xilose nos PPLN se manter também aproximadamente constante durante este período (*vide* Figura 100) é atribuído, por um lado, à diminuta concentração AE no licor que limita as reacções de degradação das xilanas dissolvidas e, por outro, à própria estabilidade das xilanas dissolvidas não degradadas no seio do meio alcalino. No final do cozimento *kraft* convencional, tal como é indicado na Figura 101, cerca de 25% da quantidade total de xilanas removidas da fase sólida se encontra dissolvida no licor negro na forma de polimérica (forma precipitável).

Para o cozimento efectuado com repartição de carga verifica-se que, durante o tempo de patamar à temperatura máxima, a quantidade de xilanas removidas da matriz fibrosa torna-se igual à quantidade removida destas hemiceluloses no cozimento *kraft* std (*vide* Figura 96 B). A análise da Figura 100 permite constatar, todavia, que a quantidade de xilanas dissolvidas não degradadas no licor negro do cozimento repartido é ligeiramente menor que a existente no licor do cozimento *kraft* std. No final do cozimento efectuado com repartição da carga AE, tal como é indicado na

Figura 101, cerca de 20% da quantidade total de xilanas removidas se encontra dissolvida no licor negro na forma polimérica (forma precipitável).

A análise da Figura 100 permite, ainda, verificar que as quantidades de xilose nos PPLN do cozimento aditivado são tendencialmente superiores às encontradas nos licores negros recolhidos nas mesmas fases do cozimento *kraft* std. Esta observação experimental está, certamente, relacionada com a ocorrência de reacções de oxidação no terminal redutor das xilanas dissolvidas, promovidas pela AQ, tornando essas cadeias menos susceptíveis às reacções de *peeling*. Desta forma, as xilanas não degradadas dissolvidas no licor do cozimento aditivado apresentam um maior potencial para os fenómenos de adsorção desta hemicelulose na superfície das fibras, já que no final do cozimento quase 35% da quantidade total das xilanas removidas da madeira se encontram na forma polissacarídica precipitável (*vide* Figura 101).

A análise por cromatografia de permeação em gel (GPC) dos PPLN permite estimar a massa molecular média das xilanas não degradadas dissolvidas no licor negro. Os resultados apresentam-se na Figura 102 que mostra que as xilanas dos PPLN do cozimento repartido apresentam uma massa molecular média ligeiramente mais elevada que as correspondentes obtidas no cozimento *kraft*. Esta observação pode estar relacionada com o facto da menor concentração AE no cozimento Lo_Rep A perfil A promover uma menor velocidade de degradação das xilanas dissolvidas.



(2): Final da fase de impregnação; (3): Final da rampa de subida de temperatura (T=160°C); (4): Após 30 minutos a T=160°C; (5): Final do cozimento.

Figura 102: Massa molecular média (kDa) dos PPLN (as xilanas dos PPLN obtidos no cozimento aditivado, por motivos de indisponibilidade do aparelho, não puderam ser analisadas).

Os valores das massas moleculares médias das xilanas apresentados na Figura 102 (~20,4 kDa para as xilanas dos PPLN do cozimento efectuado com repartição da carga AE e ~18,6 kDa para as xilanas dos PPLN do cozimento *kraft* convencional), bem como a constância dos valores

dessas massas ao longo do cozimento encontram paralelismo com os valores obtidos por Lisboa *et al.* [327] na caracterização das xilanas dissolvidas ao longo do cozimento de *E. globulus* realizado com uma carga AE mais elevada e igual a 14,5%.

Os resultados obtidos permitem atestar a elevada estabilidade das xilanas dissolvidas da madeira de *E. globulus* no meio alcalino traduzida, não só, pela relativa constância dos valores das massas moleculares médias destas hemiceluloses ao longo do cozimento, mas também pelo facto de grande parte das xilanas removidas da matriz fibrosa, durante o tempo de patamar à temperatura máxima, se encontrar na forma polimérica (precipitável). Esta estabilidade das xilanas dissolvidas pode ser atribuída à conjugação de vários factores, nomeadamente a existência do fragmento terminal das cadeias constituído por ramnose e ácido galacturónico, bem como os resíduos de ácido metilglucurónico e de ácido hexenunónico ligados às unidades de xilose na posição C-2. O bloqueio desta posição previne a isomerização das unidades redutoras que antecede a reacção de β -eliminação das mesmas. Adicionalmente, as hemiceluloses dissolvidas mantêm algumas das suas particularidades estruturais originais, o que também contribui, indubitavelmente, para a estabilidade das mesmas. A caracterização estrutural das xilanas dissolvidas, realizada pelo nosso grupo de investigação, revelou a existência de oligómeros de ramnoarabinogalactanas e de glucanas ligados às xilanas dissolvidas através dos resíduos de ácido metilglucurónico da cadeia de xilose, tal como acontece na hemicelulose da madeira nativa [327]. Apesar da diminuta concentração AE do licor negro durante o tempo de patamar (*vide* Figura 93) poder limitar as reacções de degradação das xilanas dissolvidas, este não constitui o factor determinante para a estabilidade dessas hemiceluloses, como se comprova pelo trabalho de Lisboa *et al.* [327], que revelou a mesma estabilidade das xilanas dissolvidas no licor do cozimento realizado com uma carga AE mais elevada.

Contrariamente ao que acontece com as xilanas dos PPLN da madeira de *E. globulus*, outros autores detectaram que a massa molecular das xilanas dissolvidas diminui, consideravelmente, ao longo das fases principal e residual do cozimento [341]. Essa diminuição da massa molecular médias das xilanas dissolvidas é promovida pelas reacções de degradação dos polissacarídeos dissolvidos que ocorrem no seio desse licor, revelando, uma vez mais, a importância das características estruturais das xilanas do *E. globulus* na estabilidade das mesmas.

As elevadas massas moleculares das xilanas não degradadas dissolvidas no licor negro manifestam, adicionalmente, o potencial aumento da retenção dos polissacarídeos durante o cozimento *kraft* de *E. globulus*, desde que sejam encontradas formas de proceder à reprecipitação destas hemiceluloses na superfície das fibras.

Aspectos a reter...

A análise dos açúcares neutros das madeiras parcialmente deslenhificadas, obtidas em várias etapas dos três tipos de cozimento, permitiram concluir que a perda de glucose é significativa durante a fase de impregnação e durante o período inicial à temperatura máxima. Na fase de impregnação, a perda de glucose atribui-se às reacções de solubilização das glucanas presentes na madeira de *E. globulus*. Por outro lado, a perda de glucose nos primeiros 30 minutos de patamar à temperatura máxima é atribuída às reacções de *peeling* secundário, consequentes da clivagem das cadeias de celulose pelas reacções de hidrólise alcalina.

A remoção das xilanas da matriz fibrosa ocorre principalmente durante a fase de impregnação e no período de subida de temperatura desde 120°C até 160°C. Durante o tempo de patamar à temperatura máxima as perdas de xilanas correspondem apenas a cerca de 20% da quantidade total removida desta hemicelulose. Para a elevada estabilidade das xilanas durante esta etapa do cozimento *kraft* contribui não só a baixa concentração AE vigente nessa fase, mas também a estrutura peculiar desta hemicelulose nas madeiras de eucalipto. Por um lado, a existência de grupos de ácido glucurónico substituídos que dificultam as reacções de degradação das cadeias. Por outro lado, a elevada massa molecular das xilanas nativas deixa que as cadeias encurtadas pelas reacções de hidrólise alcalina possuam, ainda, uma massa molecular suficientemente alta, de modo a dificultar o processo de dissolução directa das mesmas.

Após a fase de impregnação do cozimento *kraft* convencional apenas cerca de 20% das xilanas removidas da fase sólida se encontram na forma precipitável, indicando que a maioria das xilanas removidas da madeira se encontra no licor negro, quer na forma de monómeros ou oligómeros dissolvidos (não precipitáveis), quer na forma de ácidos resultantes da degradação dos monómeros de xilose libertados pelas reacções de *peeling* que ocorrem nas cadeias dissolvidas ou nas cadeias na fase sólida.

O aumento considerável da quantidade de polissacarídeos não degradados dissolvidos no licor negro durante os primeiros 30 minutos à temperatura máxima permite confirmar que é durante este período do cozimento *kraft* que as reacções de clivagem hidrolítica das ligações glicosídicas se intensificam. A quantidade máxima de xilanas precipitáveis no licor negro, obtida após 30 minutos de patamar à temperatura máxima, corresponde a cerca de 1,6% (base madeira a.s.) para o cozimento *kraft* std, enquanto que para o cozimento *kraft* efectuado com repartição de carga o valor máximo restringe-se a cerca de 1,2% (base madeira a.s.). Para o caso do cozimento aditivado, a quantidade máxima de xilanas dissolvida no licor atinge o valor máximo no final do cozimento, correspondendo a cerca de 2% (base madeira a.s.).

As xilanas da madeira de *E. globulus* não degradadas dissolvidas no meio alcalino revelam uma elevada estabilidade, traduzida não só pela constância dos elevados valores das massas moleculares médias destas hemiceluloses ao longo do cozimento, mas também pelo facto de grande parte das xilanas removidas da matriz fibrosa, durante o tempo de patamar à temperatura máxima, se encontrar na forma polimérica (precipitável). A estabilidade das xilanas dissolvidas pode ser atribuída à conjugação de vários factores, nomeadamente a existência do fragmento terminal das cadeias constituído por ramnose e ácido galacturónico, bem como os resíduos de ácido metilglucurónico (terminal e substituído) e de ácido hexenunórico ligados às unidades de xilose na posição C-2. A estabilidade das xilanas revela o potencial destas hemiceluloses para o aumento de rendimento do cozimento, desde que sejam encontradas formas de reprecipitação selectiva das mesmas na superfície das fibras. O aumento de rendimento por via da precipitação selectiva das xilanas não degradadas dissolvidas no licor negro pode constituir cerca de 1,5% (base massa de madeira inicial a.s.) no caso do cozimento *kraft* convencional, cerca de 1% (base massa de madeira inicial a.s.) no caso do cozimento efectuado com repartição da carga AE, enquanto que para o cozimento aditivado esse ganho pode ascender até cerca de 2% (base massa de madeira inicial a.s.).

3.8.3 Branqueamento das pastas

As pastas cruas com IK próximo de 14, obtidas nos diferentes tipos de cozimento *kraft* (vide Tabela 28), foram branqueadas numa sequência convencional ECF (D₀E₁D₁E₂D₂) para um objectivo de brancura final das pastas igual a 90±1%. Os principais resultados dos branqueamentos das pastas encontram-se na Tabela 30.

Tabela 30: Branqueamento ECF das pastas cruas (IK~14).

Referência da pasta	Reflectância pasta crua (%)	Consumo de ClO ₂ (% Cl ₂ activo)	Brancura (%)	Brancura após teste de reversão (%)	Nº PC	Viscosidade (mL/g a.s.)
Lo_Kraft std	43,2	5,3	90,3	84,7	0,86	1190
Lo_Rep AE perfil A	41,9	5,1	90,8	87,6	0,41	1205
Kraft+AQ	40,2	4,9	89,1	85,8	0,52	1180

A repartição da carga AE durante o cozimento *kraft* reflecte-se numa menor quantidade total de ClO₂ consumida para branquear a pasta crua, pois a pasta Lo_Rep AE apresenta um valor de brancura maior que o da pasta *kraft* std, para a qual, inclusivamente, foi consumido mais reagente clorado. Conclui-se, desta forma, que a repartição da carga AE se traduz num aumento da branqueabilidade da pasta. Adicionalmente, a pasta Lo_Rep AE apresenta uma estabilidade à

brancura mais elevada, traduzida quer pelo maior valor de brancura após o teste de reversão, quer pelo menor valor do parâmetro *Post Color Number* (Nº PC).

A maior branqueabilidade da pasta obtida com a uniformização da concentração AE ao longo do cozimento está consonante com os obtidos por Axelsson *et al.* [342] que ditaram que, independentemente da carga alcalina efectiva total usada, a uniformização da concentração de AE ao longo do cozimento de madeira de bétula reflecte-se no aumento da branqueabilidade QPQP das pastas, sendo esta tendência mais notória para brancuras superiores a 86%. Embora a sequência de branqueamento usada pelos autores seja de natureza distinta da que foi usada neste trabalho, o aumento da branqueabilidade da pasta, em ambos os casos, pode resultar do facto da estrutura da lenhina residual ser mais propensa ao processo de branqueamento, quando o cozimento é realizado com repartição de carga AE.

De facto, vários autores defendem que a estrutura da lenhina residual da pasta obtida com a tecnologia dos cozimentos modificados é mais reactiva aos processos de branqueamento subsequentes que a lenhina residual da pasta *kraft* convencional [81,83,89,98,343]. O trabalho de Ahvazi *et al.* [83] demonstrou que a lenhina residual da pasta obtida no cozimento efectuado com repartição de carga AE de uma madeira resinosa apresentava uma menor quantidade de estruturas do tipo diarilmetano que a encontrada na lenhina residual da pasta *kraft* convencional com IK similar. Froass *et al.* [81,98], por sua vez, encontraram diferenças estruturais nas lenhinas residuais das pastas de pinho, com igual IK, obtidas pelo processo convencional e obtidas com a tecnologia EMCC. Segundo estes autores, a maior reactividade da lenhina da pasta obtida no cozimento modificado deve-se a um maior teor de estruturas β -O-4, bem como uma menor quantidade de estruturas aromáticas condensadas [81,98]. Para além de uma menor quantidade de estruturas fenólicas condensadas, Jiang e Argyropoulos [89], também detectaram um maior teor de grupos ácido na lenhina residual das pastas de madeiras resinosas obtidas através de cozimentos modificados do tipo EMCC. McDonough *et al.* [343], por sua vez, atribuíram a melhor aptidão ao branqueamento das pastas de folhosas obtidas no cozimento realizado com uma concentração AE mais uniforme e mais baixa que a vigente num cozimento *kraft* convencional, ao facto da lenhina residual destas pastas apresentar um menor teor de grupos hidroxilo fenólicos livres na lenhina. Segundo alguns autores, estes grupos servem de precursores à formação de estruturas cromóforas do tipo quinona durante os estágios de branqueamento com ClO_2 que, por serem estáveis a este reagente de branqueamento, dificultam o desenvolvimento de brancura das pastas [344,345].

O teor de ácido hexenurónico da pasta branca relaciona-se de forma muito forte com a estabilidade da brancura da mesma [123]. Uma vez que a concentração AE do licor de cozimento afecta significativamente as velocidades das reacções de formação e degradação deste ácido pode

prever-se que as pastas Lo_Rep AE e *kraft* std apresentem diferentes teores destes resíduos ligados às cadeias de xilanas na matriz fibrosa.

Os resultados apresentados Tabela 30 não permitem retirar uma conclusão inequívoca acerca do efeito da adição de AQ no processo de branqueamento, pois a pasta aditivada embora apresente uma brancura mais baixa que a da pasta *kraft* std, a quantidade de reagente clorado usado para a branquear também foi menor. Todavia, outros autores demonstraram que as pastas obtidas com adição de AQ podem apresentar uma branqueabilidade menor que a das pastas obtidas num cozimento *kraft* convencional [191]. Jiang *et al.* [191] atribuíram a menor branqueabilidade ECF das pastas obtidas com AQ à formação de ligações covalentes entre a lenhina e os resíduos de ácido hexenurónico na matriz fibrosa que dificultam a remoção de lenhina e, consequentemente, prejudicam o desenvolvimento de brancura. Segundo os autores, estas ligações covalentes estabelecem-se através de uma reacção de acoplamento de radicais gerados pela adição de AQ ao cozimento *kraft*. As pastas de folhosas por apresentarem, em geral, um teor de HexA superior ao encontrado nas resinosas são mais susceptíveis à formação destes complexos lenhina-HexA [191,346].

Outros autores atribuem a menor branqueabilidades das pastas obtidas com AQ à existência de moléculas de AQ ou derivados adsorvidas na superfície das fibras. Estes autores demonstraram que o teor de quinonas das pastas obtidas com AQ era superior ao encontrado nas pastas obtidas pelo processo *kraft* convencional [347,348]. Como já foi referido, a existência destes grupos é bastante problemática, na medida em que são grupos cromóforos que não são facilmente degradados pelo dióxido de cloro durante o processo de branqueamento [344]. A introdução de reagentes como o H_2O_2 ou O_3 no processo de branqueamento ECF destas pastas constitui uma possível solução para minimizar o efeito das quinonas na branqueabilidade das pastas, já que estes reagentes são eficazes na degradação das estruturas de lenhina que contêm esses grupos [344,349].

Para uma melhor interpretação dos resultados obtidos e tendo por base a informação disponível na literatura é aconselhável incluir no plano de trabalho futuro uma caracterização das lenhinas residuais das pastas cruas obtidas nos três tipos de cozimento. Adicionalmente, a quantificação dos grupos hexenurónicos das pastas também pode fornecer informação útil para a análise da resposta ao branqueamento destas pastas.

3.8.4 Aptidão papelreira das pastas brancas

A capacidade de ligação entre fibras e consequente resistência mecânica das pastas é melhorada após o processo de refinação. A refinação é um processo mecânico que submete as fibras a vários tipos de forças, designadamente de tracção, de compressão, de torção, de corte e de

fricção. Este processo resulta no intumescimento das fibras e na fibrilação interna e externa, com formação de ligações de hidrogénio entre as moléculas de água e os grupos hidroxilo da celulose e das hemiceluloses. A fibrilação externa envolve a remoção da parede primária das fibras e eliminação parcial da camada S1 da parede secundária. Com a continuação da acção mecânica da fricção ocorre a fibrilação interna que consiste na ruptura das ligações intermoleculares nas camadas S2 e S3 da parede secundária com o aumento das zonas amorfas, da desorganização da estrutura microfibrilar e separação das lamelas. Para além destes efeitos, a refinação também provoca o corte das fibras com consequente formação de finos [292]. O processo de refinação torna as fibras colapsáveis e mais flexíveis. Adicionalmente, a área de interacção entre as fibras também aumenta significativamente o que potencia a ligação entre elas e desenvolve as resistências mecânicas da folha.

As pastas brancas referidas na Tabela 30 foram refinadas para vários níveis de rotação do refinador PFI e avaliadas em termos de características de drenabilidade, medidas através do grau Schopper Riegler (°SR). As curvas de refinação das três pastas brancas são apresentadas na Figura 103.

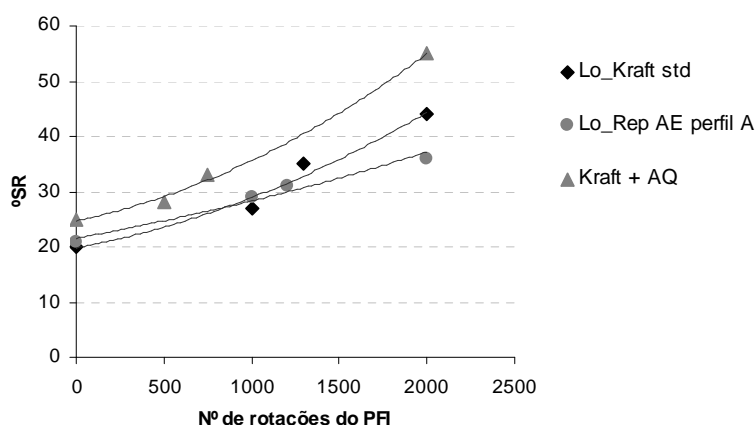


Figura 103: Curvas de refinação das pastas brancas obtidas nos cozimentos *kraft* realizados com AE=11,9%.

A pasta branca produzida no cozimento aditivado apresenta uma refinabilidade mais elevada que as pastas produzidas nos cozimentos *kraft* convencional e *kraft* efectuado com repartição da carga AE. A facilidade que a pasta kraft+AQ apresenta no desenvolvimento das características de drenabilidade é atribuída a uma maior retenção de xilanas nesta pasta, pois o carácter fortemente hidrofílico, fornecido pelos grupos hidróxilo e carboxilo, e amorfo das xilanas potenciam a capacidade da fibra em absorver água (intumescimento). Deve referir-se que o carácter hidrofílico das fibras traduz-se, por um lado, numa diminuição dos consumos energéticos na operação de refinação da pasta, mas, por outro, torna o controlo operacional da refinação mais difícil. A estes

factores acresce-se o facto da maior reactividade da fibra à água alterar a estabilidade dimensional do papel.

A pasta branca obtida com repartição de carga AE durante o cozimento *kraft* apresenta uma refinabilidade similar à da pasta *kraft* std, embora a tendência para valores de energias de refinação mais elevados indiquem que esta pasta é mais dura que a pasta *kraft* std.

As principais propriedades papeleiras das pastas brancas foram avaliadas com base em dois critérios distintos: grau °SR constante e igual a 30° e índice de tracção, IT, constante e igual a 70 N.m/g (valor de IT de referência comumente usado no meio fabril). Na Tabela 31 apresenta-se o número de revoluções do refinador PFI necessárias para cumprir os dois critérios de avaliação para cada uma das pastas brancas. Os valores apresentados foram calculados por interpolação linear usando os dois valores mais próximos daquele que satisfaz o critério de avaliação.

Tabela 31: N° rotações do refinador PFI para satisfazer os critérios de avaliação das propriedades papeleiras das pastas brancas.

Referência da pasta	SR=30°	IT=70 N.m/g
Lo_Kraft std	1099	428
Lo_Rep AE perfil A	1102	564
Kraft+AQ	584	163

O índice de tracção das pastas brancas refinadas para um mesmo grau, correspondente a um SR=30°, é apresentado na Figura 104. A pasta Kraft+AQ apresenta o valor mais baixo desta propriedade de resistência devido ao facto desta pasta ser mais refinável (*vide* Figura 103 – para um determinado número de revolução do refinador PFI a pasta Kraft+AQ apresenta o maior grau °SR). As restantes propriedades papeleiras das pastas brancas foram estimadas para os dois critérios de avaliação e apresentam-se desde a Figura 105 até à Figura 109.

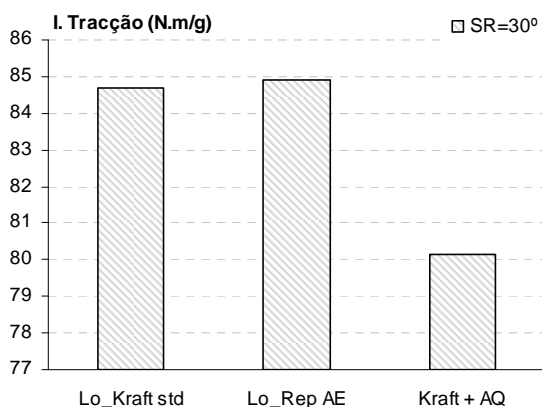


Figura 104: Índice de tracção das pastas brancas para SR=30°.

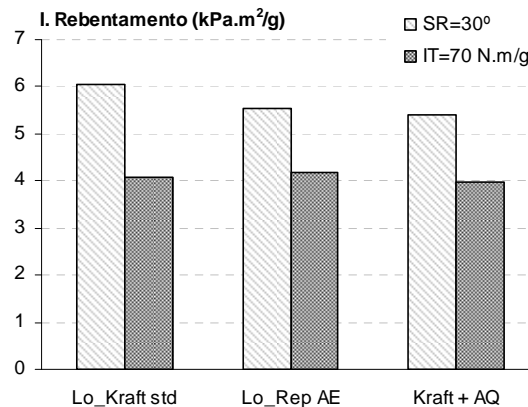


Figura 105: Índice de rebentamento das pastas brancas.

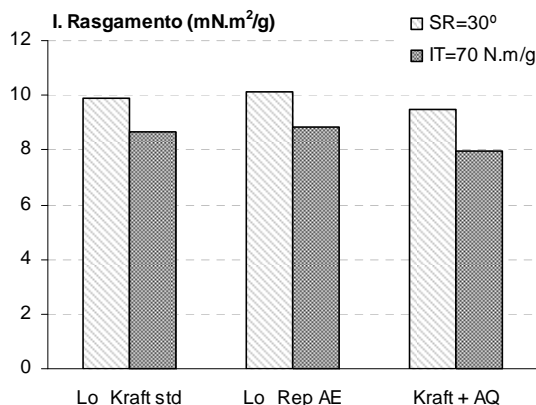


Figura 106: Índice de rasgamento das pastas brancas.

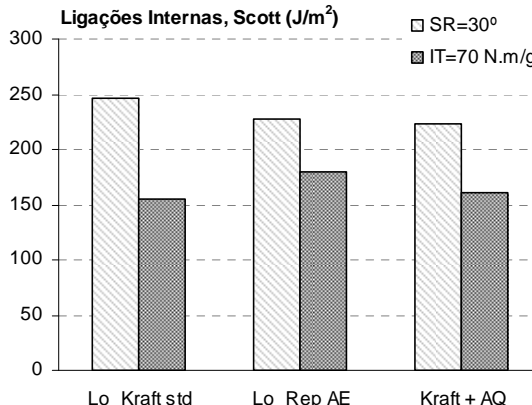


Figura 107: Ligações internas das pastas brancas.

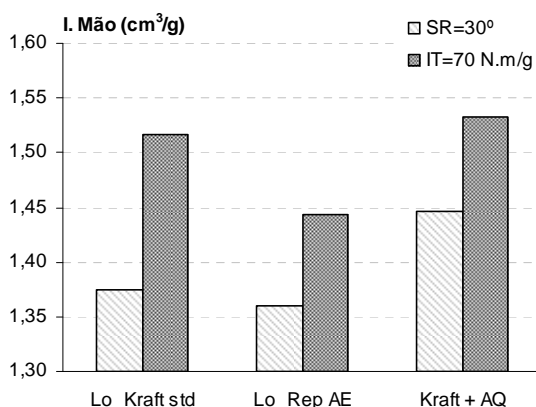


Figura 108: Índice de mão das pastas brancas.

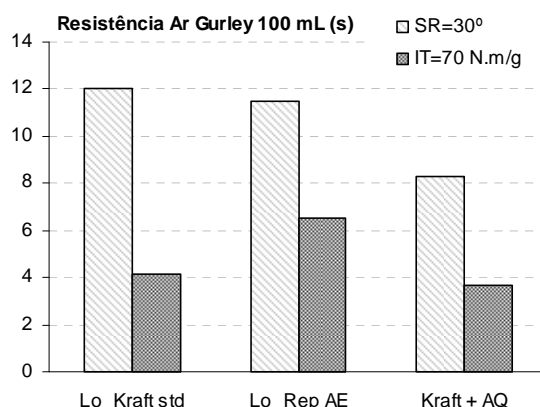


Figura 109: Resistência ao ar Gurley (100 ml de ar) das pastas brancas.

Pode observar-se pelas Figura 105 a Figura 107 que, independentemente do critério de avaliação usado, as propriedades de resistência são similares para todas as pastas brancas.

Relativamente às propriedades estruturais, os resultados demonstram que para um grau de refinação correspondente a SR=30° a pasta Kraft+AQ apresenta um maior volume específico que se reflecte numa resistência à passagem do ar mais baixa (). Este resultado, provavelmente, é consequência das fibras nesta pasta estarem menos danificadas pelo processo de refinação relativamente às fibras da pasta *kraft* std (*vide* Tabela 31 que indica que a pasta aditivada requer um menor número de rotações PFI para atingir um grau SR=30°). Por outro lado, quando se usa o critério de avaliação baseado no índice de tracção verifica-se que, relativamente à pasta *kraft* std, a pasta branca obtida com repartição de carga AE apresenta um menor volume específico e, consequentemente, uma maior permeabilidade ao ar. Uma possível explicação para este facto relaciona-se com o aumento de produção de finos provenientes do corte das fibras durante o processo de refinação desta pasta (*vide* Tabela 31 que indica que de forma a atingir um índice de

tracção igual a 70 N.m/g, a pasta Lo_Rep AE necessita de um maior número de revoluções do refinador PFI).

Aspectos a reter...

A repartição da carga AE durante o cozimento *kraft* reflecte-se nos aumentos da branqueabilidade e estabilidade à brancura da pasta crua. A pasta branca do cozimento repartido apresenta uma refinabilidade similar à da pasta *kraft* std, embora a tendência para valores de energias de refinação mais elevados indiquem que esta pasta é mais dura que a pasta *kraft* std.

Os resultados obtidos não permitem retirar uma conclusão inequívoca acerca do efeito da adição de AQ no processo de branqueamento, pois a pasta aditivada embora apresente uma brancura mais baixa que a da pasta *kraft* std, a quantidade de reagente clorado usada para a branquear também foi menor. Todavia, a maioria da informação disponível na literatura aponta que um dos efeitos nefasto da adição de AQ ao cozimento *kraft* centra-se na redução da branqueabilidade das pastas obtidas.

A pasta branca aditivada apresenta uma refinabilidade mais elevada que as pastas produzidas nos cozimentos *kraft* convencional e com repartição da carga AE, facto que é atribuído a uma maior retenção de xilanas nessa pasta. O aumento da refinabilidade traduz-se, por um lado, numa diminuição dos consumos energéticos na operação de refinação da pasta, mas, por outro, num controlo operacional da refinação mais difícil. A estes factores acresce-se o facto da maior reactividade da fibra à água alterar a estabilidade dimensional do papel.

As propriedades de resistência dos três tipos de pasta branca são similares. Relativamente às propriedades estruturais verifica-se que, para um IT igual a 70 N.m/g, a pasta branca obtida com repartição de carga AE durante o cozimento apresenta um menor volume específico e, consequentemente, uma maior permeabilidade ao ar. Por outro lado, para um grau de drenabilidade da pasta igual a 30° SR, a pasta Kraft+AQ apresenta um maior volume específico que se reflecte numa permeabilidade ao ar mais baixa.

3.9 COZIMENTOS *KRAFT* COM ADIÇÃO DE AQ E VÁRIOS NÍVEIS DE IS

A adição de antraquinona ao cozimento *kraft* pode ter dois objectivos distintos. Por um lado, o aditivo pode ser usado na perspectiva de uma maior retenção dos polissacarídeos na matriz fibrosa, maximizando o uso da matéria-prima na produção de pasta. O uso da AQ com este objectivo mereceu o destaque dado na secção 3.8 deste trabalho. Por outro lado, a aplicação de AQ ao cozimento *kraft* pode ser perspectivada na óptica da diminuição do impacto ambiental do processo, pois o seu uso permite a redução dos níveis de enxofre no processo produtivo da pasta. A presente secção do trabalho visa avaliar qual o efeito da substituição de Na_2S por AQ no desempenho do *E. globulus* no cozimento *kraft*.

Os cozimentos *kraft* com adição de AQ e vários níveis de IS foram efectuados em duas séries distintas de ensaios (*vide* secção 2.9 da Metodologia Experimental). Na série I manteve-se a carga AA constante e fez-se variar a carga de AQ adicionada e o índice de sulfureto do licor. Por sua vez, na série de ensaios II manteve-se constante a carga AE, fazendo-se, igualmente, variar a carga de AQ e o índice do sulfureto. Todos os cozimentos foram efectuados com o mesmo perfil de tempo e temperatura, tendo sido estabelecido um tempo de patamar à temperatura máxima constante e igual a 60 minutos (cozimentos realizados com factor H constante).

Os cozimentos efectuados com carga AA constante traduzem de forma mais realista o que acontece nas unidades fabris, já que, de uma forma geral, a alteração desta variável de operação oferece alguma resistência. Contudo, quando se opera a carga AA constante, a redução do IS é acompanhada por um aumento da quantidade de iões OH^- em solução que mascaram o efeito da adição da AQ. Por forma a isolar o efeito da adição de AQ e da redução do IS na *performance* da madeira no cozimento *kraft* tornou-se premente a realização da série de ensaios II onde a quantidade de iões OH^- se manteve constante para todos os cozimentos realizados.

3.9.1 Cozimentos com carga AA constante

Os cozimentos efectuados com carga AA constante e igual a 16% (série I) englobaram quatro níveis de IS do licor branco: 0%, 10%, 20% e 30%, tendo a carga de AQ variado entre 0,0% e 0,4% (*vide* Tabela 14 da Metodologia Experimental). Para esta série de cozimentos a carga AE não se manteve constante e, como tal, os resultados obtidos para os diferentes IS estão também afectados pela variação da quantidade de iões OH^- em solução.

O efeito da adição da AQ na velocidade de deslenhificação, medida pelo IK das pastas cruas, é apresentado na Figura 110.

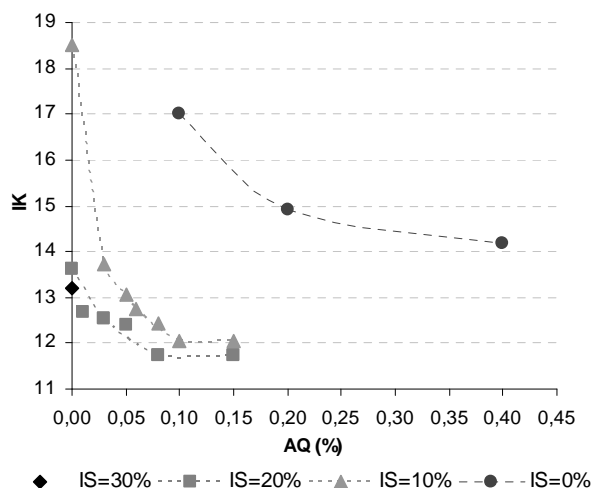


Figura 110: Efeito da adição da AQ na velocidade de deslenhificação da série de cozimentos efectuados com carga AA constante (série I).

Como se pode observar, a adição de AQ aos cozimentos *kraft* realizados com o mesmo IS conduz ao aumento da velocidade de deslenhificação, o que é atribuído à clivagem das ligações β -arilo das unidades fenólicas livres da lenhina pela forma reduzida da AQ [180]. Os resultados da Figura 110 também indicam que, para um nível de sulfidez constante, o aumento da carga de AQ acima de determinado valor não altera a velocidade de deslenhificação. Como tal, para uma dada sulfidez do licor existe um valor de IK limite, que é tão mais baixo quanto maior for o IS estabelecido para o cozimento. Esta observação experimental também foi detectada nos cozimentos efectuados com carga AE constante (*vide* Figura 116) e pode ser explicada através do ciclo de solubilidade da AQ [181]. Como já foi referido, inicialmente as partículas de AQ encontram-se em suspensão no licor de cozimento, reduzindo-se a AHQ pelos terminais redutores dos polissacarídeos dissolvidos nesse licor. A AHQ, por ser solúvel em meio alcalino, é então difundida para o interior das aparas onde reage com a lenhina, acelerando a cinética da deslenhificação. Este ciclo de solubilidade das espécies AQ e AHQ permite concluir que no período inicial do cozimento a extensão da reacção entre a AHQ e a lenhina é muito baixa, dada a diminuta quantidade de moléculas de AHQ no interior das aparas nessa fase. Durante a etapa inicial do cozimento as unidades da lenhina com o grupo fenólico livre são transformadas em estruturas quinónicas que reagem com a AHQ ou com os iões HS^- , originando a fragmentação da macromolécula. No entanto, quando a quantidade de espécies para reagir com as estruturas quinónicas da lenhina é insuficiente ou nula (caso do cozimento à soda) ocorre a reacção de eliminação do grupo hidroximetilo terminal, na forma de formaldeído, com formação de estruturas do tipo éter vinílico que são mais resistentes ao ataque alcalino [80,239]. A formação destas estruturas permite explicar o menor grau de deslenhificação das pastas produzidas com licores com

menor sulfidez. Adicionalmente, o formaldeído libertado pode reagir com carbaníons provenientes das unidades fenólicas da lenhina, dando origem a estruturas condensadas do tipo diarilmetano que também dificultam a deslenhificação. No entanto, no caso do *E. globulus* a formação de unidades 5-CH₂-5' deverá ser mais limitada do que para outras madeiras folhosas, devido à abundância de unidades siringilo na estrutura da lenhina desta madeira [32].

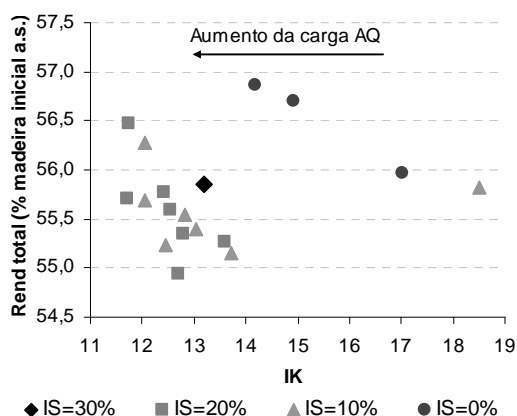


Figura 111: Rendimento total vs. IK das pastas obtidas na série de cozimentos efectuados com carga AA constante (série I).

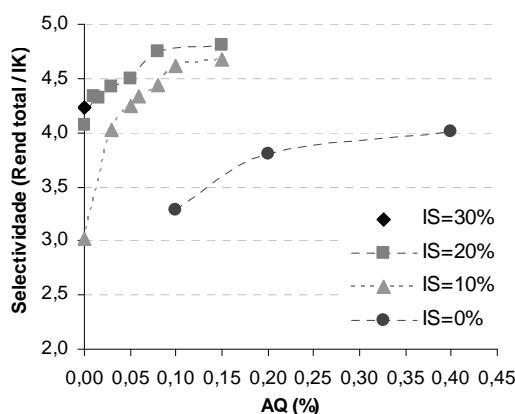


Figura 112: Selectividades dos cozimentos efectuados com carga AA constante (série I).

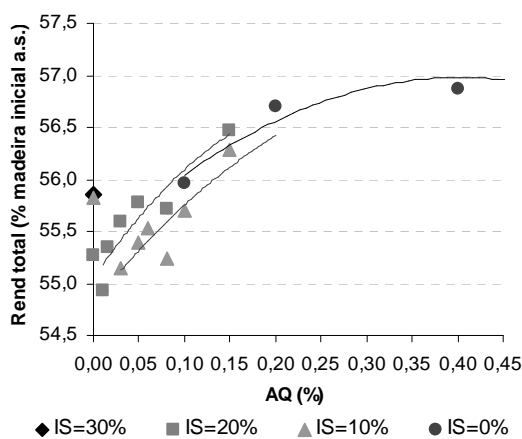


Figura 113: Rendimentos totais dos cozimentos efectuados com carga AA constante (série I).

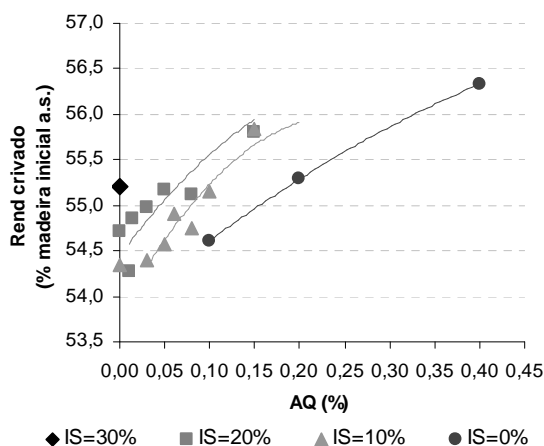


Figura 114: Rendimentos crivados dos cozimentos efectuados com carga AA constante (série I).

Na Figura 111 é apresentada a relação entre o rendimento total do cozimento e o IK da pasta crua para os vários níveis de IS do licor branco e diferentes cargas de aditivo. Contrariamente ao que acontece no cozimento *kraft* convencional, o rendimento total do cozimento aumenta com a diminuição do IK, devido ao aumento da carga de aditivo nesse sentido (*vide* Figura 110). Ressalve-se apenas o caso dos cozimentos realizados com IS=10%, em que a diminuição do IK da pasta de 18,5 para 13,7 resultante da adição de 0,03% de AQ, conduziu a uma perda de rendimento

total de cerca de 0,6% (base massa de madeira inicial a.s.) que é explicada pela diminuição do teor de incozidos de 1,5% para 0,8% (base massa de madeira inicial a.s.).

A selectividade, medida como a razão entre o rendimento total e o IK da pasta crua, dos cozimentos aditivados é apresentada na Figura 112, comprovando-se, uma vez mais, o efeito positivo da AQ neste parâmetro do cozimento. O aumento da selectividade com a adição de AQ ao cozimento *kraft* é explicada não só pela acção do aditivo na diminuição do IK da pasta, mas também pelo seu efeito estabilizante ao nível dos terminais redutores das cadeias polissacarídicas, que resulta no aumento da retenção dos polissacarídeos na matriz fibrosa (*vide* também Figura 113 e Figura 114). A análise da Figura 112 permite, ainda, verificar que o aumento contínuo da carga de AQ aproxima a selectividade do cozimento de um valor constante, o que é atribuído, essencialmente, ao facto de, a partir de determinada carga de aditivo, se atingir o IK limite da pasta crua (*vide* Figura 110) e não de uma estabilização no aumento dos rendimentos total e crivado como se pode constatar pela análise das Figura 113 e Figura 114. Todavia, as curvas representadas na Figura 112 podem ajudar numa gestão apropriada entre a quantidade de AQ a aplicar ao cozimento *kraft* e a redução do IS do licor branco.

O efeito da adição da AQ na viscosidade das pastas crivadas é apresentado na Figura 115. Esta Figura mostra que nos cozimentos efectuados com IS=10%, a quantidade de AQ adicionada ao sistema não afecta, de forma significativa, a viscosidade da pasta crua. Por sua vez, nos cozimentos efectuados com IS=20%, o aumento da quantidade de AQ adicionada conduz à diminuição da viscosidade da pasta, o que se deve, provavelmente, a uma maior retenção das xilanas na parede celular das fibras.

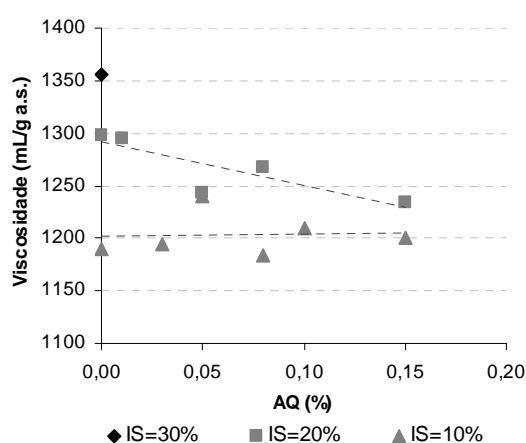


Figura 115: Viscosidades das pastas cruas obtidas nos cozimentos efectuados com carga AA constante (série I).

3.9.2 Cozimentos com carga AE constante

Os cozimentos efectuados com carga AE constante e igual a 13,6% (série II) englobaram três níveis de IS do licor: 10%, 20% e 30%, tendo a carga de AQ variado entre 0,0% e 0,15% (vide Tabela 15 da Metodologia Experimental). O efeito da adição da AQ na velocidade de deslenhificação, medida pelo IK das pastas cruas, é apresentado na Figura 116.

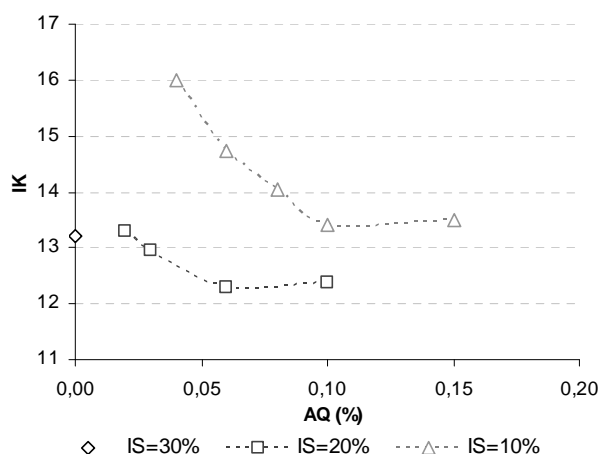


Figura 116: Efeito da adição da AQ na velocidade de deslenhificação da série de cozimentos efectuados com carga AE constante (série II).

Na Figura 117 é apresentada a relação entre o rendimento total do cozimento e o IK da pasta crua para os vários níveis de IS do licor branco e diferentes cargas de aditivo. A selectividade, medida como a razão entre o rendimento total e o IK da pasta crua, dos cozimentos aditivados é apresentada na Figura 118.

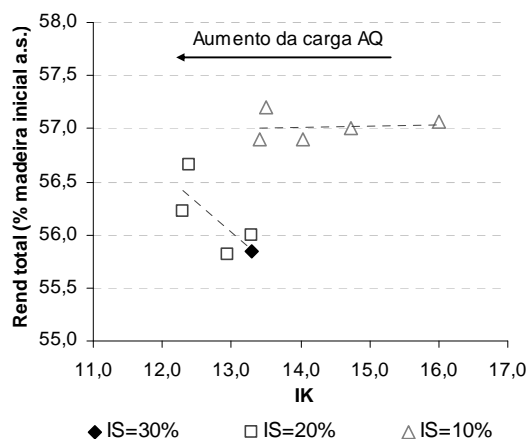


Figura 117: Rendimento total vs. IK das pastas obtidas na série de cozimentos efectuados com carga AE constante (série II).

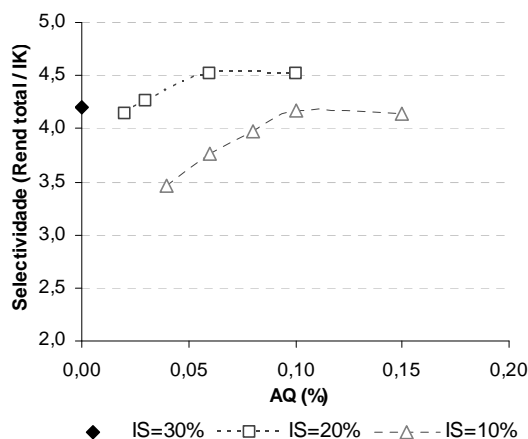


Figura 118: Selectividades dos cozimentos efectuados com carga AE constante (série II).

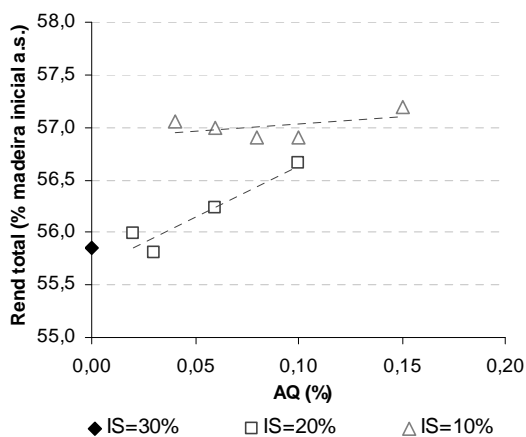


Figura 119: Rendimentos totais dos cozimentos efectuados com carga AE constante (série II).

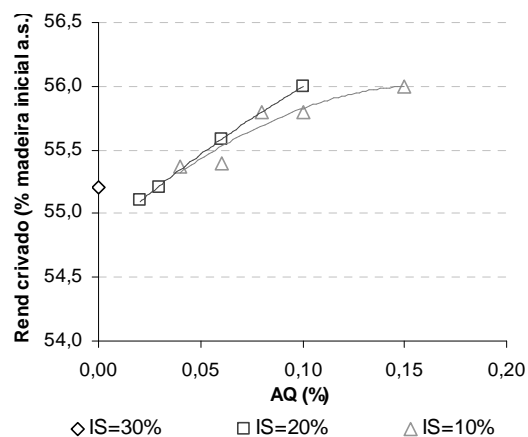


Figura 120: Rendimentos crivados dos cozimentos efectuados com carga AE constante (série II).

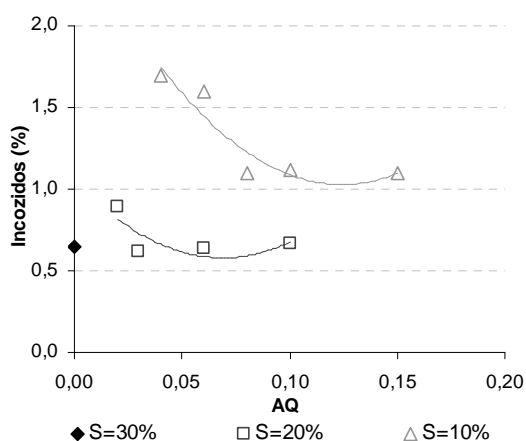


Figura 121: Teor de incozidos dos cozimentos efectuados com carga AE constante (série II).

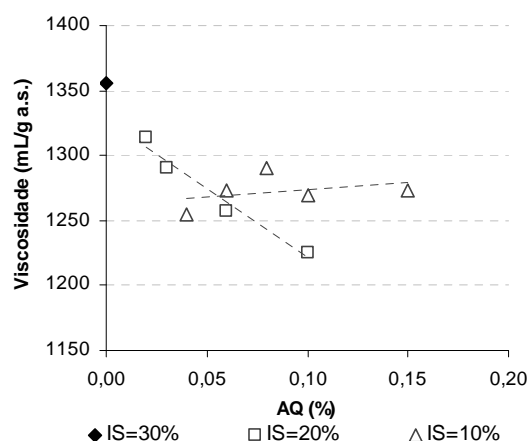


Figura 122: Viscosidades das pastas cruas obtidas nos cozimentos efectuados com carga AE constante (série II).

O efeito da adição de AQ nos rendimentos total e crivado e na quantidade de incozidos dos cozimentos é apresentado nas Figura 119, Figura 120 e Figura 121, respectivamente.

A Figura 121 mostra que o teor de incozidos diminui com o aumento da quantidade de AQ adicionada, ou seja, diminui com o aumento do grau de deslenhificação da pasta, tendendo para um valor constante à medida que o IK também se aproxima do valor limite. Desta forma, nos cozimentos efectuados com IS=10%, à medida que o IK se aproxima de 13,3, o teor de incozidos tende para 1,1%, enquanto que nos cozimentos realizados com IS=20% a quantidade de incozidos tende para 0,6%, à medida que o IK se aproxima de 12,3.

A Figura 117 mostra que o rendimento total dos cozimentos efectuados com IS=10% é aproximadamente constante para a gama de IK entre 16 e 13, correspondendo a cargas de AQ entre

0,05% e 0,10% (*vide* Figura 119). Para esta gama de cargas de AQ, a diminuição da quantidade lenhina da pasta (diminuição do IK da pasta de 16 para cerca de 13) é compensada com o aumento da retenção dos polissacarídeos na fibra, consequência da estabilização das cadeias polissacarídicas pela AQ. O efeito estabilizador da AQ nos polissacarídeos é claramente evidenciado na Figura 120 que mostra um aumento do rendimento crivado dos cozimentos com a carga de AQ adicionada, apesar da diminuição do teor de incozidos e da diminuição do IK da pasta crua. A adição de uma carga de AQ igual a 0,15% conduz a um ligeiro aumento do rendimento total, pois para esta carga o teor de incozidos já atingiu o valor limite. O efeito da carga de AQ nos cozimentos efectuados com IS=20% apresenta o mesmo comportamento. No entanto, a variação do IK das pastas e do teor de incozidos obtidos nestes cozimentos não é tão significativa e, como tal, o aumento da carga da AQ traduz-se num aumento contínuo dos rendimentos total e crivado do processo.

O efeito da adição de AQ na viscosidade das pastas é apresentado na Figura 122 que, curiosamente, apresenta um comportamento similar ao observado para as pastas obtidas nos cozimentos realizados com carga AA constante (*vide* Figura 115). A Figura 122 mostra que para os cozimentos realizados com IS=10%, o aumento da carga de AQ não afecta, significativamente, a viscosidade da pasta crua, enquanto que nos cozimentos efectuados com IS=20%, o aumento da quantidade de AQ adicionada conduz a uma diminuição da viscosidade da pasta.

3.9.2.1 Composição química das pastas

Algumas pastas cruas foram submetidas à análise de açúcares neutros de modo a avaliar, mais especificamente, o efeito da AQ na retenção dos polissacarídeos na fibra. O IK das pastas cruas seleccionadas, bem como os rendimentos total e crivado dos cozimentos *kraft* que lhes deram origem são apresentados na Tabela 32.

Tabela 32: Resultados dos cozimentos cujas pastas foram submetidas à análise de açúcares (carga AE constante).

Referência da pasta	IK	Rend. Crivado (%)	Rend. Total (%)
S=10%_ AQ=0,06%	14,7	55,4	57,0
S=10%_ AQ=0,10%	13,4	55,8	56,9
S=10%_ AQ=0,15%	13,5	56,1	57,2
S=20%_ AQ=0,02%	13,3	55,1	56,0
S=20%_ AQ=0,06%	12,3	55,6	56,2
S=20%_ AQ=0,10%	12,4	56,0	56,7

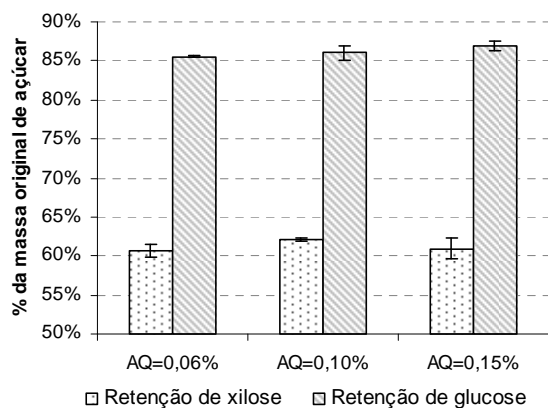


Figura 123: Efeito da carga de AQ na retenção de xilose e glucose nas pastas obtidas com IS=10% (série II).

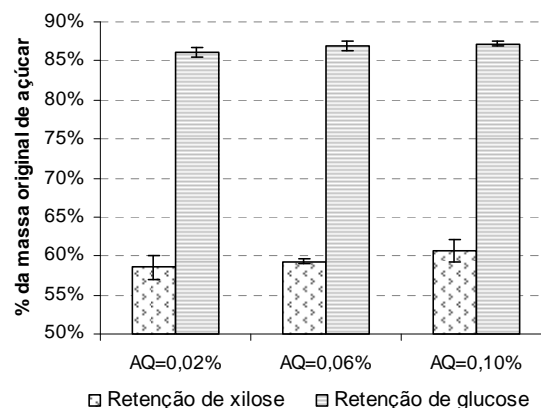


Figura 124: Efeito da carga de AQ na retenção de xilose e glucose nas pastas obtidas com IS=20% (série II).

Nas Figura 123 e Figura 124 apresentam-se os valores da retenção dos principais açúcares (xilose e glucose) nas pastas crivadas obtidas com IS=10% e IS=20%, calculada como a razão entre a massa de homopolissacarídeo na pasta crivada e a massa de homopolissacarídeo inicialmente presente na madeira a.s.

A Figura 123 mostra que, nas pastas obtidas com IS=10%, o aumento da carga de AQ conduz, essencialmente, ao aumento da retenção de celulose, uma vez que a retenção das xilanas na fibra se mantém aproximadamente constante e igual a 61%. O aumento da carga de AQ de 0,06% para 0,15% conduz a um aumento da quantidade de glucose retida na fibra (0,7% na base de massa de madeira a.s.) análogo ao aumento do rendimento crivado observado para estes cozimentos (*vide* Tabela 32). Uma vez que durante a fase principal do cozimento *kraft* as cadeias polissacarídicas são clivadas através de reacções de hidrólise alcalina torna-se expectável que o aumento da retenção da celulose na fibra, observada para estes cozimentos, seja atribuído à reacção de estabilização da AQ com os terminais redutores das cadeias de celulose clivadas, minimizando a perda de glucose pelas reacções de *peeling* secundário.

Uma vez que a quantidade de xilanas nas pastas obtidas com IS=10% é similar, a viscosidade destas pastas é, sobretudo, afectada pela quantidade de celulose retida e pelo estado de preservação dessas cadeias. Deste modo, a relativa constância dos valores da viscosidades das pastas obtidas com IS=10% (*vide* Figura 122) pode indicar, tal como defendido por alguns autores [257,334], que a carga de AQ não afecta a velocidade de hidrólise alcalina das ligações glicosídicas das cadeias de celulose. Adicionalmente, o facto do aumento da retenção de glucose não se manifestar num aumento da viscosidade indica que a eliminação dos monómeros da cadeia de celulose pelas reacções de *peeling* secundário, embora seja significativa para o rendimento do

processo, não afecta, de forma notória, o elevado grau de polimerização das cadeias de celulose das fibras.

A Figura 124 mostra que, para os cozimentos realizados com IS=20%, o aumento da carga de AQ proporciona um aumento quer da quantidade de xilanas, quer da quantidade de celulose retidas na fibra. O aumento da carga de AQ de 0,02% para 0,10% conduziu a um aumento de rendimento crivado de cerca de 0,9% em base de massa de madeira a.s. (*vide* Tabela 32), sendo a retenção de xilanas responsável por cerca de 30% desse aumento, enquanto que o aumento de celulose na fibra é responsável por 65%. Para estes cozimentos, o aumento da retenção de xilose na fibra com a carga de AQ foi, coerentemente, manifestado pela diminuição da viscosidade das pastas obtidas (*vide* Figura 122).

As Figura 123 e Figura 124 mostram que, para os cozimentos realizados com uma carga AE igual a 13,6%, a quantidade máxima de xilanas retidas na pasta é aproximadamente igual a 60%. Nos cozimentos realizados com IS=10% verificou-se que a quantidade de xilanas nas pastas correspondeu sempre ao valor máximo, o que, provavelmente, se deve ao facto das cargas de AQ usadas nestes cozimentos terem sido superiores às usadas nos cozimentos realizados com IS=20%. Esta observação experimental pode indicar que a AQ reage primeiramente com os terminais redutores das xilanas, pois a estrutura amorfa das hemiceluloses torna o acesso físico dos reagentes, incluindo a AQ, às extremidades redutoras mais facilitado. Adicionalmente, o baixo grau de polimerização das cadeias de xilanas torna os terminais redutores destas cadeias mais abundantes que no caso das cadeias de celulose e, portanto, é estatisticamente mais provável que a AQ reaja com os grupos terminais da hemicelulose. De referir, ainda, que o elevado valor da retenção de xilanas na pasta deve-se não só ao efeito estabilizador da AQ nos terminais das cadeias, mas também às características peculiares desta hemicelulose da madeira de *E. globulus* que, como já foi referido, dificultam a perda deste material polissacárido ao longo do cozimento *kraft*.

3.9.2.2 Combinações de IS e carga de AQ adicionada ao cozimento para IK constante

Existem várias combinações possíveis de carga de AQ e sulfidez do licor para obter pastas com um grau de deslenhificação, medido pelo IK das mesmas, similar. Na Tabela 33 apresentam-se os resultados dos cozimentos efectuados com diferentes combinações de cargas de AQ e IS do licor que conduziram à obtenção de pastas com IK próximo de 13,5. Todos os cozimentos foram realizados com um tempo de patamar à temperatura máxima constante e igual a 60 minutos.

Os resultados da Tabela 33 mostram que os cozimentos efectuados com IS=30% e IS=20% (com AQ) possuem rendimentos total e crivado similares. O consumo de carga alcalina efectiva destes dois cozimentos também é semelhante. Por outro lado, o cozimento efectuado com IS=10% e 0,1% de AQ dá origem a um rendimento total superior ao obtido no cozimento efectuado sem adição de AQ e IS=30%. Esse aumento de rendimento não foi, como esperado, reflectido numa poupança de carga AE, pois os dois cozimentos possuem concentrações AE residuais iguais. Este facto poderá, por isso, indicar que os polissacarídeos dissolvidos no licor negro do cozimento realizado com a sulfidez mais baixa se encontram mais degradados.

Tabela 33: Principais resultados dos cozimentos efectuados com diferentes combinações de carga de AQ e IS do licor para o mesmo valor de IK objectivo.

Referência da pasta	IS (%)	AQ (%)	IK	Rend Total (%)	Rend Crivado (%)	Inc (%)	Viscosidade (mL/g a.s.)	AE residual (g Na ₂ O/L)
S=30%_ AQ=0,00%	30	0,00	13,3	55,9	55,2	0,7	1355	6,6
S=20%_ AQ=0,02%	20	0,02	13,3	56,0	55,1	0,9	1300	6,5
S=10%_ AQ=0,10%	10	0,10	13,4	56,9	55,8	1,1	1270	6,6

As pastas crivadas obtidas nestes cozimentos foram caracterizadas em termos de açúcares neutros e os resultados encontram-se na Tabela 34.

Tabela 34: Composição em homopolissacarídeos (% m / m madeira inicial a.s.) das pastas com IK~13 obtidas nos cozimentos efectuados com diferentes combinações de carga de AQ e IS do licor.

Referência da pasta	Ramnose	Arabinose	Manose	Galactose	Xilose	Glucose
S=30%_ AQ=0%	0,1	Vestígios	0,1	0,2	8,7	45,1
S=20%_ AQ=0,02%	0,1	Vestígios	Vestígios	0,2	8,7	45,2
S=10%_ AQ=0,10%	0,1	0,1	0,1	0,2	9,2	45,2

A composição em açúcares das pastas obtidas com IS=30% e IS=20% é muito semelhante. Por outro lado, a pasta obtida com IS=10% e 0,10% de AQ apresenta um teor de xilanas superior ao existente na pasta obtida com IS=30%, o que se reflecte na menor viscosidade desta pasta.

Os resultados obtidos são consonantes com os obtidos por Silva *et al.* que avaliaram o efeito da redução do IS, compensada com adição de AQ, no cozimento *kraft* de espécies de eucalipto da América do Sul [350]. O trabalho realizado por estes autores permitiu demonstrar que a diminuição do nível de sulfidez do licor de cozimento de 33% para 15%, compensada com adição

de 0,12% de AQ conduz a um aumento de rendimento na ordem de um ponto percentual graças, essencialmente, a uma maior retenção de xilanas na pasta. Os autores mostram, ainda, que a supracitada redução do IS do licor de cozimento conduziu à redução da formação de compostos reduzidos de enxofre (TRS) em cerca de 65% [350].

3.9.2.3 Branqueamento das pastas aditivadas

As pastas cruas aditivadas apresentadas na Tabela 33 foram branqueadas numa sequência convencional ECF (D₀E₁D₁E₂D₂) para um objectivo de brancura final das pastas de cerca de 90%. Os principais resultados dos branqueamentos das pastas encontram-se na Tabela 35.

Tabela 35: Branqueamento ECF das pastas cruas aditivadas.

Referência da pasta	Reflectância pasta crua (%)	Consumo de ClO ₂ (% Cl ₂ activo)	Brancura (%)	Brancura após teste de reversão (%)	Nº PC
IS=30%_AQ=0,00%	44,9	5,0	90,1	86,3	0,54
IS=20%_AQ=0,02%	45,8	7,3	91,7	88,1	0,42
IS=10%_AQ=0,10%	43,0	8,1	91,7	88,0	0,44

Os resultados apresentados na Tabela 35 permitem verificar que a diminuição do IS do licor de cozimento compensada com a adição de AQ conduz a uma diminuição da braqueabilidade da pasta obtida. Embora as pastas aditivadas apresentem uma brancura superior à pasta *kraft* convencional em cerca de 1,6 unidades percentuais, o consumo de reagente clorado para atingir o grau de pastas aditivadas foi, significativamente, superior. Os resultados da Tabela 35 sugerem, ainda, que a branqueabilidade diminui à medida que a carga de aditivo aumenta. Estes resultados comprovam o efeito negativo da adição de AQ ao cozimento *kraft* ao nível do desenvolvimento da brancura das pastas, tal como já havia sido de alguma forma perspectivado na secção 3.8.3 deste trabalho. A informação acerca desta temática disponível na literatura foi apresentada nessa mesma secção.

Ao nível da estabilidade da brancura das pastas verifica-se que não existem diferenças significativas, pois todas as pastas apresentam uma perda de cerca de 4% da brancura quando expostas ao teste de reversão.

Aspectos a reter...

A adição de 0,10% de AQ ao cozimento *kraft* permite a redução do nível de sulfidez do licor de 30% para 10%, com um ganho de rendimento total de cerca de 1 unidade percentual (base massa de madeira a.s.). Este ganho de rendimento é, essencialmente, atribuído a uma maior retenção das xilanas que, pelo facto de apresentarem um grau de polimerização muito inferior ao da celulose, conduzem a uma diminuição da viscosidade da pasta. Embora a adição de AQ permita a diminuição do IS do licor, com consequentes benefícios ao nível da formação de TRS, o uso do aditivo conduz a uma diminuição da branqueabilidade das pastas obtidas.

Com a cotação actual (Outubro 2008) do mercado para a pasta de fibra curta (574 €/ton pasta a.s. [351]) e o preço da AQ (2,6-2,9 €/kg [352]) pode fazer-se uma estimativa grosseira do ganho económico resultante da adopção da estratégia de cozimento que envolve a redução do IS do licor branco de 30% para 10% com adição de 0,1% de AQ. Esta estratégia resulta num ganho de rendimento total igual a 1% (base massa de madeira a.s.) e, como tal, o benefício económico associado apenas a este aumento é de cerca 5,7 €/ton madeira a.s. Por outro lado o custo máximo associado à aplicação da AQ pode ser estimado em 2,9 €/ ton madeira a.s. Portanto, o benefício económico desta estratégia de cozimento situa-se em 2,8 €/ ton madeira a.s. Para uma análise económica aprofundada existem outros factores operacionais a ter em conta, incluindo o maior consumo de reagentes de branqueamento e os custos associados a uma maior manutenção e limpeza dos equipamentos devido a problemas de *scaling* resultantes da aplicação desta estratégia. Por outro lado, há que considerar os benefícios económicos decorrentes da redução das emissões de TRS, com consequente diminuição do odor associado ao processo produtivo, e da diminuição do consumo energético no processo de refinação da pasta.

4 CONCLUSÕES

O *Eucalyptus globulus* apresenta uma composição química que torna a aplicação desta madeira na indústria de produção de pasta bastante rentável, pois conduz a um rendimento total do processo *kraft* de deslenhificação elevado, bem como à obtenção de pastas com excelentes propriedades papeleiras. O *E. globulus* apresenta uma quantidade de lenhina inferior à quantidade média encontrada para outras madeiras folhosas, incluindo algumas espécies de eucaliptos. Adicionalmente, as características estruturais da lenhina desta madeira, nomeadamente a elevada razão entre unidades siringilo e guaiacilo, a elevada proporção de estruturas não condensadas e abundância de estruturas do tipo β -O-4 tornam esta macromolécula extremamente reactiva ao processo de cozimento. A conjugação destes dois factores relativos à lenhina da madeira de *E. globulus* permite a aplicação de carga de químicos ao cozimento bastante reduzidas, com consequências notórias ao nível do rendimento do processo. Paralelamente, esta madeira possui um teor de celulose elevado o que também contribui, favoravelmente, para o rendimento do processo de cozimento. A quantidade de xilanas nesta madeira é significativa, constituindo cerca de 27% da quantidade total de polissacarídeos. As xilanas das espécies de eucalipto apresentam uma estrutura peculiar, pois uma parte dos resíduos de ácido 4-O-metil- α -D-glucurónico estão substituídos na posição O-2 por unidades de galactose e glucose, que poderão constituir pontes de ligação entre a xilana e outros polissacarídeos nas paredes celulares. As xilanas nativas apresentam, adicionalmente, uma massa molecular média elevada. Estas características das xilanas do *E. globulus* dificultam a sua remoção da parede celular das fibras e, como tal, também contribuem de forma positiva para os elevados rendimentos obtidos com esta madeira.

A carga alcalina efectiva aplicada ao cozimento *kraft* tem um efeito determinante na selectividade do mesmo, ditada tanto ao nível do rendimento do processo, como ao nível da viscosidade da pasta obtida. Verificou-se que, para uma gama de IK das pastas cruas entre 18 e 13, a diminuição da carga AE de 14,5% para 12,0% reflecte-se num ganho médio de rendimento total de cerca de duas unidades percentuais (base massa de madeira inicial a.s.). A perda de rendimento durante o final da fase principal e início da fase residual do cozimento *kraft* de *E. globulus*

realizado com a carga AE mais elevada deve-se, essencialmente, à perda de celulose resultante das reacções de hidrólise alcalina e consequentes reacções de *peeling* secundário nessas cadeias polissacarídicas. A perda de celulose durante esse período é, coerentemente, manifestada por uma significativa diminuição da viscosidade da pasta.

A comparação da composição em açúcares neutros das pastas obtidas nos cozimentos realizados com as diferentes cargas alcalinas permitiu verificar que a retenção das xilanas na fase sólida durante a fase final de ambos os cozimentos se mantém aproximadamente constante, apresentando um valor mais elevado, em cerca de 0,7 unidades percentuais (base massa de madeira inicial a.s.), nas pastas obtidas com a menor carga alcalina. A estabilidade das xilanas, bem como os elevados valores para a retenção desta hemicelulose na matriz sólida (cerca de 65% da quantidade de xilanas na madeira inicial nas pastas obtidas com a maior carga e cerca de 71% nas pastas obtidas com a carga mais baixa) são explicados com base nas suas particularidades estruturais e elevada massa molecular média das cadeias deste polímero.

A nível industrial, a adopção de um esquema de controlo rigoroso da carga alcalina efectiva total aplicada ao cozimento poderá maximizar o uso da matéria-prima e assegurar a qualidade da pasta obtida. O uso de cargas alcalinas efectivas baixas reflecte-se não só numa maior preservação da cadeias de celulose na matriz fibrosa, como também numa maior retenção de xilanas nessa matriz que, como é conhecido, possui um impacto positivo ao nível da refinação da pasta.

O uso de aditivos no licor branco do cozimento *kraft* tem surgido como uma estratégia simples e económica (não requer investimento em equipamento) de aumentar o rendimento do cozimento *kraft*. Neste trabalho, foram testados vários aditivos ao cozimento *kraft* de *E. globulus*, tendo-se concluído que a antraquinona é o aditivo mais eficaz na retenção de polissacarídeos na matriz fibrosa.

A interrupção precoce do cozimento *kraft* (final da fase principal) e posterior deslenhificação com O₂ é uma estratégia atractiva para o aumento de polissacarídeos na fibra de *E. globulus*, pois a deslenhificação com O₂ apresenta uma selectividade, medida como a razão entre a diminuição do IK das pastas e a perda de rendimento total do processo, mais elevada que a fase residual do cozimento *kraft* desta madeira. A deslenhificação com O₂ de uma pasta *kraft* com IK próximo de 18 resulta num decréscimo do grau de deslenhificação da pasta de cerca de 50% e num ganho de rendimento total de cerca de 2,2% (base madeira a.s.), relativamente ao obtido com o prolongamento do cozimento *kraft* até ser atingido um grau de deslenhificação na pasta similar (IK~10). Esta estratégia de deslenhificação apresenta um rendimento total similar ao obtido no cozimento *kraft* que originaria uma pasta com IK próximo de 14 e que constitui um critério de comparação mais honesto, já que traduz de forma mais próxima a realidade industrial. O teor de

incozidos gerado com a estratégia associada à interrupção precoce do cozimento e posterior deslenhificação com O₂ condiciona o ganho em rendimento crivado dessa estratégia e, como tal, o seu sucesso é, em larga medida, determinado pela valorização feita à corrente de incozidos produzida.

A adição repartida (dois pontos de adição) de uma carga AE igual a 11,9% pelas duas etapas principais do cozimento (início da fase de impregnação e início da fase de deslenhificação) não afecta o grau de deslenhificação da pasta crua, desde que se assegure uma concentração AE mínima no final da fase de impregnação. O rendimento total dos cozimentos também não é afectado significativamente.

Um dos inconvenientes citados para a repartição da carga alcalina activa ao longo do cozimento relaciona-se com a diminuição da concentração de iões HS⁻ no início da fase de impregnação. Todavia, os resultados obtidos permitiram concluir que, para o *E. globulus*, a diminuição da concentração de iões HS⁻ na fase inicial do cozimento, resultante da distribuição da carga alcalina activa total ao longo do reactor, não é problemática desde que se assegure uma concentração destes iões elevada no início da fase principal do processo.

A adição de quatro cargas AE sequenciais ao longo do cozimento pode resultar em ganhos de rendimento do processo que são tão mais significativos (relativamente ao cozimento *kraft* convencional, sem repartição de carga AE) quanto maior for carga AE adicionada ao cozimento. Verifica-se, ainda, que para uma determinada carga AE, a repartição dessa carga que resulta na diminuição da concentração AE durante o tempo de patamar à temperatura máxima, relativamente à vigente no cozimento *kraft* convencional, é aquela que resulta no maior ganho de rendimento. Os resultados obtidos sugerem que a concentração alcalina efectiva inicial no tempo de patamar à temperatura máxima tem um elevado impacto no rendimento total do cozimento e, como tal, a carga AE total adicionada ao cozimento *kraft*, mais do que a repartição de carga AE ao longo do cozimento, é o factor determinante para uma retenção elevada dos polissacarídeos na matriz fibrosa.

A repartição da carga AE resulta num aumento da viscosidade da pasta, facto que é coerente com a indicação de que os maiores rendimentos totais obtidos nestes cozimentos são, maioritariamente, atribuídos a uma maior retenção de celulose na matriz fibrosa. De forma a aprofundar este assunto propõe-se, para trabalho futuro, a determinação da composição, em termos de açúcares neutros, das pastas obtidas nos cozimentos efectuados com as várias repartição de carga AE efectuadas neste trabalho

Os resultados obtidos na comparação dos três diferentes tipos de cozimento *kraft* (convencional, repartição da carga AE e adição de AQ) efectuados com uma carga AE total igual a 11,9% permitiram aprofundar o conhecimento acerca do comportamento dos polissacarídeos e da lenhina ao longo dos diferentes processos, bem como avaliar o efeito do aditivo ao longo do processo de cozimento.

A menor carga AE adicionada durante as fases de impregnação e subida de temperatura desde 120°C até 160°C ao cozimento *kraft* efectuado com repartição da carga AE total limita a velocidade das reacções de deslenhificação e de degradação dos polissacarídeos durante essas etapas. Todavia, no início do patamar à temperatura máxima a concentração AE deste cozimentos torna-se igual à vigente no cozimento *kraft* convencional, atingindo-se, em igual período de tempo à temperatura máxima, um grau de deslenhificação das pastas semelhante (IK~14), com um rendimento em polissacarídeos também similar.

Para o cozimento *kraft* aditivado verificou-se que a acção catalítica da AQ no cozimento *kraft* apenas é notória durante a fase principal do processo. O aumento da velocidade de deslenhificação proporcionado pela AQ permitiu que a pasta atingisse o grau de deslenhificação pretendido em metade do tempo de patamar exigido pelo cozimento *kraft* convencional. O menor tempo de patamar à temperatura máxima, bem como a acção estabilizadora da AQ nos polissacarídeos, resultaram num ganho de rendimento total do cozimento de cerca de duas unidades percentuais.

A análise dos açúcares neutros das madeiras parcialmente deslenhificadas, obtidas em várias etapas dos três tipos de cozimento, permitiram concluir que a perda de glucose é significativa durante a fase de impregnação e durante o período inicial à temperatura máxima. Por outro lado, a remoção das xilanas da matriz fibrosa ocorre principalmente durante a fase de impregnação e no período de subida de temperatura desde 120°C até 160°C.

A análise dos polissacarídeos ao longo dos vários processos de cozimento foi complementada procedendo à precipitação, isolamento e caracterização em termos de açúcares neutros dos polissacarídeos não degradados dissolvidos no licor de cozimento. Confirma-se que, de acordo com outros trabalhos da literatura, as xilanas constituem cerca de 80% da fracção polissacarídica do precipitado. A composição química dos precipitados incluía quantidades consideráveis (cerca de 10%) de glucose que se atribuem às cadeias de glucanas presentes na madeira de *E. globulus*. A quantidade de xilanas dissolvidas no licor do cozimento aditivado é, para todas as etapas analisadas, superior à quantidade encontrada no licor do cozimento *kraft* std, o que é atribuído à reacção da AQ com os terminais redutores dessas cadeias que as estabiliza contra as reacções de *peeling*.

As elevadas massas moleculares das xilanas precipitáveis no licor negro manifestam o potencial aumento da retenção dos polissacarídeos durante o cozimento *kraft* de *E. globulus*, desde que sejam encontradas formas de proceder à reprecipitação destas hemiceluloses na superfície das fibras. O aumento de rendimento por via da precipitação selectiva das xilanas não degradadas dissolvidas no licor negro pode constituir cerca de 1,5% (base massa de madeira inicial a.s.) no caso do cozimento *kraft* convencional, cerca de 1% (base massa de madeira inicial a.s.) no caso do cozimento efectuado com repartição da carga AE, enquanto que para o cozimento aditivado esse ganho pode ascender até cerca de 2% (base massa de madeira inicial a.s.).

As pasta cruas foram branqueadas numa sequência convencional ECF para um objectivo de brancura final das pastas igual a $90\% \pm 1\%$. A repartição da carga AE durante o cozimento *kraft* origina uma pasta com melhor branqueabilidade e maior estabilidade à brancura. Ao invés, a adição de AQ ao cozimento *kraft* prejudica o desenvolvimento de brancura da pasta crua

Vários autores indicam que a aptidão ao branqueamento das pastas cruas é, em larga medida, determinada pela estrutura da lenhina residual dessas pastas. Neste contexto, propõe-se para trabalho futuro o isolamento e caracterização das lenhinas isoladas a partir das fase sólida obtidas ao longo dos três tipos de cozimento. A quantificação do teor de ácido hexenurónico na fase sólida ao longo destes cozimentos também poderá ajudar a compreender as diferenças nas respostas ao branqueamento e na estabilidade à brancura destas pastas.

A pasta branca produzida no cozimento aditivado apresenta uma refinabilidade mais elevada que as pastas produzidas nos cozimentos *kraft* convencional e *kraft* efectuado com repartição da carga AE. A facilidade que a pasta Kraft+AQ apresenta no desenvolvimento das características de drenabilidade é atribuída a uma maior retenção de xilanas nesta pasta.

Os testes da aptidão papeleira das pastas revelaram que, independentemente do critérios de avaliação usado (grau Schopper Riegler constante ou índice de tracção constante), as propriedades de resistência de todas as pastas brancas são similares. As propriedades estruturais, por sua vez, diferem entre as pastas. Para um grau $SR=30^\circ$, a pasta Kraft+AQ, provavelmente por ser mais refinável, apresenta um maior volume específico que se reflecte numa permeabilidade ao ar mais baixa. Por outro lado, quando se usa o critério de avaliação baseado no índice de tracção verifica-se que a pasta branca obtida com repartição de carga AE no cozimento apresenta um menor volume específico e, conseqüentemente, numa maior permeabilidade ao ar. Uma possível explicação para este facto relaciona-se com o aumento de produção de finos provenientes do corte das fibras durante o processo de refinação desta pasta.

Os resultados obtidos com a adição de AQ ao cozimento *kraft* e redução do índice de sulfureto do licor branco foram positivos no que diz respeito ao aumento do rendimento total do

processo e às propriedades papeleras das pastas obtidas, com a benesse adicional de uma diminuição da energia de refinação requerida para o desenvolvimento da aptidão papreira das pastas. A obtenção destes resultados conduziram à avaliação do impacto da substituição de Na_2S por AQ no cozimento *kraft* de madeira de *E. globulus*.

A adição de 0,10% de AQ ao cozimento *kraft* desta madeira permite a redução do nível de sulfidez do licor de 30% para 10%, com um ganho de rendimento total de cerca de 1 unidade percentual. Este ganho de rendimento é, essencialmente, atribuído a uma maior retenção das xilanas que, pelo facto de apresentarem um grau de polimerização muito inferior ao da celulose, conduzem a uma diminuição da viscosidade da pasta. Embora a adição de AQ permita a diminuição do IS do licor, com consequentes benefícios ao nível da formação de TRS, o uso deste aditivo conduz a uma diminuição da branqueabilidade das pastas obtidas. Para trabalho futuro seria interessante fazer a caracterização das propriedades papeleras das pastas obtidas com diferentes combinações de carga de AE e sulfidez do licor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Hillman, D. Single-species pulping: the world's preferred market pulps. *Solutions!*, **85**(11): 27-30 (2002).
- [2] Patt, R., Kordsachia, O. e Fehr, J. European hardwoods versus *Eucalyptus globulus* as a raw material for pulping. *Wood Sci. Technol.*, **40**(1): 39-48 (2006).
- [3] Rosa, C., Cardoso, G., Frizzo, S., Foelkel, C., Assis, T. e Oliveira, P. Comportamento da madeira de *Eucalyptus globulus* com diferentes teores de lignina para produção de celulose kraft. *Em Proc. 35th Annual Pulp and paper Congress & Exhibition – ABTCP/TAPPI*, São Paulo, Brasil (2002).
- [4] Boletim estatístico da indústria papelreira portuguesa, CELPA, 2005.
- [5] MacLeod, M. The top ten factors in kraft pulp yield. *Pap. Puu-Pap.*, **89**(7): 417-423 (2007).
- [6] Bamber, R. The wood anatomy of eucalypts and papermaking, *Appita J.*, **38**(3): 210-216 (1985).
- [7] Sjöström, E. "Wood Chemistry. Fundamentals and Applications". Academic Press. London, UK (1981).
- [8] Tsoumis, G. Science and Technology of Wood. Structure, Properties, Utilization. Chapman & Hall, New York (1991).
- [9] Pinto, P. C. "Influência da estrutura química dos componentes da madeira no seu desempenho nos processos de produção de pastas celulósicas. Estudo comparativo entre *Eucalyptus globulus* e outras folhosas". Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2005.
- [10] Heintze, H. e Shallhorn, P. Hardwood vessel picking and the manufacturing process. *Pulp Pap-Canada*, **96**(11): 28-30 (1995).
- [11] Mokfienski, A., Gomide, J., Colodette, J. e Oliveira, R. Importância da Densidade e do Teor de Carboidratos Totais da Madeira de Eucalipto no Desempenho da Linha de Fibra. *Em Proc. 1^o ICEP - International Colloquium on Eucalyptus Pulp*, Viçosa, Brasil (2003).
- [12] Lanna, A., Costa, M., Fonseca, M., Fonseca, S., Mounteer, A. e Gomide, J. Maximizing pulp yield potential of Cenibra's wood supply. *Em 7th Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and Other Wood Components*, Belo Horizonte, Brasil (2001).
- [13] Valente, C., Sousa, A., Furtado, F. e Carvalho, A. Improvement program for *Eucalyptus globulus* at Portucel: Technological component. *Appita J.*, **45**(6): 403-407 (1992).
- [14] Hafren, J. e Westermarck, U. Distribution of acidic and esterified polygalacturonans in sapwood of spruce, birch and aspen. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, **16**(4): 284-290 (2001).

- [15] Vaaler, D., Ljones, S., Ribe, E., Toven, K. e Moe, S. Effects of hemicellulose stabilisation and raw material on the beatability of softwood kraft pulps. *Em Proc. 7th European Workshop of Lignocellulosics and Pulp*, Turku, Finlândia (2002).
- [16] Gullichsen, J. e Fogelholm, C.-J. "Papermaking Science and Technology. Book 6A: Chemical pulping". Finnish Paper Engineers Association and TAPPI, Helsinki (1999).
- [17] Fengel, D. e Wegener, G. "Wood - Chemistry, Ultrastructure, Reactions". Walter de Gruyter, New York (1984).
- [18] Pinto, P., Evtuguin, D. e Pascoal Neto, C. Effect of structural features of wood biopolymers on hardwood pulping and bleaching performance. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**(26): 9777-9784 (2005).
- [19] Wickholm, K., Larsson, P. e Iversen, T. Assignment of noncrystalline forms in cellulose I by CP/MAS ¹³C NMR spectroscopy. *Carbohydr. Res.*, **312**: 123-129 (1998).
- [20] Ioelovich, M., Treimanis, A., Klevinska, V. e Veveris, G. Changes in crystalline structure of cellulose during its separation from wood. *Khim. Drev.*, **5**: 10-13 (1989).
- [21] Evtuguin, D., Tomás, J., Silva, A. e Pascoal Neto, C. Characterization of an acetylated heteroxylan from *Eucalyptus globulus* Labill. *Carbohydr. Res.*, **338**(7): 597-604 (2003).
- [22] Shatalov, A., Evtuguin, D. e Pascoal Neto, C. (2-*O*- α -D-Galactopyranosyl-4-*O*-methyl- α -D-glucurono)-D-xylan from *Eucalyptus globulus* Labill. *Carbohydr. Res.*, **320**: 93-99 (1999).
- [23] Lisboa, S., Evtuguin, D. e Pascoal Neto, C. Characterization of non-cellulosic glucans in *Eucalyptus globulus* wood and kraft pulp. *Holzforschung*, **61** (2007).
- [24] Chiang, V. e Funaoka, M. The dissolution and condensation reactions of guaiacyl and syringyl units in residual lignin during kraft delignification of Sweetgum. *Holzforschung*, **44**(2): 147-155 (1990).
- [25] Chang, H. e Sarkanen, K. Species variation in lignin. Effect of species on the rate of kraft delignification. *Tappi J.*, **56**(3): 132-134 (1973).
- [26] González-Vila, F., Almendros, G., del Río, J., Martín, F., Gutiérrez, A. e Romero, J., Ease of delignification assessment of wood from different Eucalyptus species by pyrolysis (TMAH)-GC/MS and CP/MAS C-13 NMR Spectrometry. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **49**(1-2): 295-305 (1999).
- [27] del Río, J., Gutiérrez, A., Hernando, M., Landín, P., Romero, J. e Martínez, A. Determining the influence of eucalypt lignin composition in paper pulp yield using Py-GC/MS. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **74**(1-2): 110-115 (2005).
- [28] Collins, D., Pilotti, C. e Wallis, A. Correlation of chemical composition and kraft pulping properties of some Papua New Guinea reforestation woods. *Appita J.*, **43**(3): 193-198 (1990).
- [29] Hon, D. e Shiraishi, N. "Wood and Cellulosic Chemistry". Marcel Dekker, New York (1991).
- [30] Saka, S. e Goring, D. The distribution of lignin in white birch wood as determined by bromination with TEM-EDXA. *Holzforschung*, **42**(3): 149-153 (1988).
- [31] Watanabe, Y., Kojima, Y., Ona, T., Asada, T., Sano, Y., Fukazawa, K. e Funada, R. Histochemical study on heterogeneity of lignin in *Eucalyptus* species II. The distribution of lignins and polyphenols in the walls of various cell types. *IAWA Journal*, **25**(3): 283-296 (2004).
- [32] Evtuguin, D., Pascoal Neto, C., Silva, A., Domingues, P., Amado, F., Robert, D. e Faix, O. Comprehensive study on the chemical structure of dioxane lignin from plantation *Eucalyptus globulus* wood. *J. Agric. Food Chem.*, **49**: 4252-4261 (2001).

- [33] Evtuguin, D. e Pascoal Neto, C. Recent advances in *Eucalyptus* wood chemistry: structural features through the prism of technological response. *Em Proc. 3º ICEP - International Colloquium on Eucalyptus Pulp*, Brasil (2007).
- [34] Akiyama, T., Goto, H., Nawawi, D., Syafii, W., Matsumoto, Y. e Meshitsuka, G. Erythro/threo ratio of β -O-4 structures as an important structural characteristic of lignin. Part 4: variation in the erythro/threo ratio in softwood and hardwood lignins and its relation to syringyl/guaiacyl ratio. *Holzforshung*, **59**: 276–281 (2005).
- [35] Guerra, A., Filpponen, I., Lucia, L. e Argyropoulos, D. New insights into *Eucalyptus* lignin & pulping chemistry. *Em Proc. 3º ICEP - International Colloquium on Eucalyptus Pulp*, Brasil (2007).
- [36] Gierer, J. e Wännström, S. Formation of alkali-stable C-C bonds between lignin and carbohydrate fragments during kraft pulping. *Holzforshung*, **38**(4): 181 (1984).
- [37] Salmén, L. e Olsson, A. Interactions between hemicelluloses, lignin and cellulose: Structure - Property relationships. *J. Pulp Pap. Sci.*, **24**(3): 99-103 (1998).
- [38] Meshitsuka, G., Lee, Z e Nakano, J. Studies of the nature of lignin-carbohydrate bonding. *J. Wood Chem. Tech.*, **2**(3): 251-267 (1982).
- [39] Lawoko, M., Henriksson, G. e Gellerstedt, G. Structural differences between the lignin-carbohydrate complexes present in wood and in chemical pulps. *Biomacromolecules*, **6**(6): 3467-3473 (2005).
- [40] Evtuguin, D., Goodfellow, B., Pascoal Neto, C. e Terashima, N. Characterisation of carbohydrate linkages in *Eucalyptus globulus* by 2D/3D NMR spectroscopy using specific carbon-13 labelling technique. *Em Proc. 13th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, Auckland, Nova Zelândia (2005).
- [41] Almeida, J. e Silva, D. Efeito da quantidade de extractivos e da acessibilidade do licor na polpação kraft de clones de *Eucalyptus*. *Em Proc. 34º Congresso Anual de Celulose e Papel*, ABTCP, Brasil (2001).
- [42] Freire, C., Silvestre, A. e Pascoal Neto, C. Identification of new hydroxy fatty acids and ferulic acid esters in the wood of *Eucalyptus globulus*. *Holforschung*, **56**(2): 143-149 (2002).
- [43] Jansson, M., Wormald, P. e Dahlman, O. Reactions of wood extractives during ECF and TCF bleaching of Kraft pulp. *Pulp Pap-Canada*, **96**(4): 42–45 (1995).
- [44] Silvestre, A., Pereira, C., Pascoal Neto, C., Evtuguin, D., Duarte, A., Cavaleiro, J. e Furtado, F. Chemical composition of pitch deposits from an ECF *Eucalyptus globulus* bleached kraft pulp mill. Its relationship with wood extractives and additives in process streams. *Appita J.*, **52**(5): 375-382 (1999).
- [45] Stauber, J., Gunthorpe, L., Woodworth, J., Munday, B., Krassol, R. e Simon, J. Comparative toxicity of effluents from ECF and TCF bleaching of *Eucalyptus* kraft pulps. *Appita J.*, **49**(3): 184-188 (1998).
- [46] Martínez-Íñigo, M., Gutiérrez, A., del Río, J., Martínez, M. e Martínez, A. Time course of fungal removal of lipophilic extractives from *Eucalyptus globulus* wood. *J. Biotechnol.*, **84**(2): 119-126 (2000).
- [47] Gutiérrez, A., del Río, J., González-Vila, F. e Martín, F. Chemical composition of lipophilic extractives from *Eucalyptus globulus* Labill wood. *Holzforshung*, **53**(5): 481-486 (1999).

- [48] Freire, C., Silvestre, A. e Pascoal Neto, C. Lipophilic extractives in *Eucalyptus globulus* kraft pulps. Behavior during ECF bleaching. *J. Wood Chem. Technol.*, **25**(1-2): 67-80 (2005).
- [49] Pascoal Neto, C., Silvestre, A., Evtuguin, D., Freire, C., Pinto, P., Santiago, A., Fardim, P. e Holmbom, B. Bulk and surface composition of ECF bleached hardwood kraft pulps. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, **19**(4): 513-520 (2004).
- [50] Cadahía, E., Conde, E., García-Vallejo, M. C. e Fernández de Simón, B. Tannin Composition of *Eucalyptus camuldensis*, *E. globulus* and *E. rudis* (part I – Wood). *Holzforschung*, **51**(2): 119–124 (1997).
- [51] Conde, E., Cadahía, E., García-Vallejo, M. e Fernández, B. Polyphenolic composition of wood extracts from *Eucalyptus camuldensis*, *E. globulus* and *E. rudis*. *Holzforschung*, **49**(5): 411–417 (1995).
- [52] Conde, E., Cadahía, E., García-Vallejo, M. e Tomás-Barberán, F. Low molecular weight polyphenols in wood and bark of *Eucalyptus globulus*. *Wood Fiber Sci.*, **27**(4): 379–383 (1995).
- [53] Pereira, H. Variability in the chemical composition of plantation eucalypts (*Eucalyptus globulus*). *Wood Fiber Sci.*, **20**: 82–90 (1988).
- [54] Foelkel, C. Minerais e nutrientes das árvores dos eucaliptos: Aspectos ambientais, fisiológicos, silviculturais e industriais acerca dos elementos inorgânicos presentes nas árvores. *Em Eucalyptus Online Book* (http://www.eucalyptus.com.br/capitulos/capitulo_minerais.pdf a 15 de Outubro de 2008).
- [55] Gleadow, P., Hastings, C., Richardson, B., Towers, M. e Uloth, V. Toward closed-cycle kraft: Canadian mill case studies. *Tappi J.*, **81**(9): 199-205 (1998).
- [56] Grace, T., Leopold, B. e Malcolm, E. “Alkaline Pulping”, in Pulp and paper manufacture, 3rd ed., Vol **5**, TAPPI/CPPA, Atlanta (1989).
- [57] Conde, E., Cadahía, E., Diez-Barra, R. e García-Vallejo, M. Polyphenolic composition of bark extracts from *Eucalyptus camaldulensis*, *E. globulus* and *E. rudis*. *Holz Roh Werkst.*, **54**(3): 175-181 (1996).
- [58] Freire, C., Silvestre, A., Silva, A., Pascoal Neto, C. e Domingues, P. New Glucosides from *Eucalyptus globulus* Wood, Bark and Kraft Pulps. *Holzforschung*, **58**(5): 501-565 (2004).
- [59] Barata, P. “Tecnologias de Cozimento”. Mestrado em Engenharia dos Processos de Produção de pasta para Papel, Aveiro, 2004.
- [60] Van Tran, A. Characterisation of a conventional Kamyr continuous digester producing hardwood kraft pulp. *Appita J.*, **58**(1): 22-27 (2005).
- [61] Kleppe, P. Kraft pulping. *Tappi J.*, **53**(1): 35-47 (1970).
- [62] Wigell, A., Brelid, H. e Theliander, H. Kinetic modelling of (galacto)glucomannan degradation during alkaline cooking of softwood. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, **22**(4): 495-499 (2007).
- [63] Young, R. e Liss, L. A kinetic study of the alkaline endwise degradation of gluco - and galactomannans. *Cellul. Chem. Technol.*, **12**: 399-411 (1978).
- [64] Aurell, R. Kraft pulping of birch. Part 2. The influence of the charge of alkali on the yield, carbohydrate composition and properties of the pulp. *Sven. Papperstidn.*, **3**: 89-95 (1964).

- [65] Gustavsson, C. e Al-Dajani, W. The influence of cooking conditions on the degradation of hexenuronic acid, xylan, glucomannan and cellulose during kraft pulping softwood. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, **15**(2): 160-167 (2000).
- [66] Gustavsson, C., Sjöström, K. e Al-Dajani, W. The influence of cooking conditions on the bleachability and chemical structure of kraft pulps. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, **14**(1): 71-81 (1999).
- [67] Gellerstedt, G. e Al-Dajani, W. Some factors affecting the brightness and TCF-bleachability of kraft pulp. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, **18**(1): 56-62 (2003).
- [68] Sundin, J. e Hartler, N. Precipitation of kraft lignin by metal cations in alkaline solutions. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, **15**(4): 306-318 (2000).
- [69] Dyer, T. e Ragauskas, A. Deconvoluting chromophore formation and removal during kraft pulping: Influence of metal cations. *Appita J.*, **59**(6): 452-458 (2006).
- [70] Axelsson, P., Ek, M. e Teder, A. The influence of alkali charge and temperature in the kraft cook on the QPQP bleachability and the kappa number composition of birch pulp. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, **17**(3): 206-212 (2002).
- [71] Colodette, J., Gomide, J., Girard, R., Jääskeläinen, A.-S. e Argyropoulos, D. Influence of pulping conditions on *Eucalyptus* kraft pulp yield, quality, and bleachability. *Tappi J.*, **1**(1): 14-20 (2002).
- [72] Pascoal Neto, C., Evtuguin, D., Furtado, F. e Sousa, A. Effect of Pulping Conditions on the ECF Bleachability of *Eucalyptus globulus* Kraft Pulps. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**(24): 6200-6206 (2002).
- [73] Rawat, N. e McDonough, T. Effects of pulping conditions on the bleachability of hardwood kraft pulps. 1. Effects of effective alkali charge in the pulping of birch and maple. *Em 1998 TAPPI Proc. Pulping Conference*, Montreal, Canadá (1998).
- [74] Gellerstedt, G. e Al-Dajani, W. Bleachability of alkaline pulps. Part 1. The importance of the β -aryl ether linkages in lignin. *Holzforschung*, **54**(6): 609-617 (2000).
- [75] Buchert, J., Teleman, A., Harjunpää, V., Tenkanen, M., Viikari, L. e Vuorinen, T. Effect of cooking and bleaching on the structure of xylan in conventional pine kraft pulp. *Tappi J.*, **78**(11): 125-130 (1995).
- [76] Svedman, M., Tikka, P. e Kovasin, K. Relations Between Cooking Conditions, Pulp Quality, and Bleachability as Studied Using a New Super Batch Experimental Cooking System. *Em 8th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, Helsinki, Finlândia (1995).
- [77] Sjöström, K. Kraft cooking with varying alkali concentration - Influence on TCF bleachability. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, **13**(1): 57-63 (1998).
- [78] Carvalho, G., Martins, A. e Figueiredo, M. Kraft pulping of Portuguese *Eucalyptus globulus*: effect of process conditions on yield and pulp properties. *Appita J.*, **56**(4): 267-274 (2003).
- [79] Vroom, K. The H factor: a means of expressing cooking times and temperatures as a single variable. *Pulp Paper Mag. Can.*, **58**: 228-231 (1957).
- [80] Gierer, J. Chemical aspects of kraft pulping. *Wood Sci. Technol.*, **14**: 241-266 (1980).
- [81] Froass, P., Ragauskas, A. e Jiang, J.-E. Chemical structure of residual lignin from kraft pulp. *J. Wood Chem. Technol.*, **16**(4): 347-365 (1996).
- [82] Gierer, J. The reactions of lignin during pulping. A description and comparison of conventional pulping processes. *Sven. Papperstidn.*, **73**(18): 571 (1970).

- [83] Ahvazi, B., Pageau G. e Argyropoulos, D. On the formation of diphenylmethane structures in lignin under kraft, EMCC, and soda pulping conditions. *Can. J. Chem.*, **76**(5): 506-512 (1998).
- [84] Pasco, M., Suckling, I. e Allison, R. Changes in fibre lignin during laboratory MCC pulping. *Appita J.*, **50**(1): 149-154 (1997).
- [85] Dimmel, D. e Boveel, F. Pulping reactions of vinyl ethers. *J. Wood Chem. Technol.*, **13**(4): 583-592 (1993).
- [86] Ljunggren, S. e Johansson, E. The kinetics of lignin reactions during oxygen bleaching. Part 2. The reactivity of 4,4'-dihydroxy-3,3'-dimethoxy-stilbene and β -aryl ether structures. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, **5**(3): 148 (1990).
- [87] Gierer, J. Chemistry of delignification. Part 1. General concept and reactions during pulping. *Wood Sci. Technol.*, **19**: 289 - 312 (1985).
- [88] Ljunggren, S. The significance of aryl ether cleavage in kraft delignification of softwood. *Sven. Papperstidn.*, **83**(13): 363-369 (1980).
- [89] Jiang, Z.-H. e Argyropoulos, D. Isolation and Characterization of Residual Lignin in Kraft Pulps. *J. Pulp Pap. Sci.*, **25**(1): 25-29 (1999).
- [90] Gierer, J. Chemistry of delignification. Part 1: General concept and reactions during pulping. *Wood Sci. Technol.*, **19**(4): 289-312 (1985).
- [91] Chan, F., Nelson, P., Nguyen, K. e Wallis, A. Chemical transformations of eucalypt wood components during kraft delignification. *Em Proc. 47th Appita annual General Conference*, Victoria, Austrália (1993).
- [92] Lai, Y.-Z. e Funaoka, M. The distribution of phenolic hydroxyl groups in hardwood lignins. *J. Wood Chem. Technol.*, **13**(1): 43-57 (1993).
- [93] Pinto, P., Evtuguin, D., Neto, C. e Silvestre, A. Behaviour of *Eucalyptus globulus* lignin during kraft pulping. I. Analysis by chemical degradation methods, *J. Wood Chem. Technol.*, **22**(2-3): 93-108 (2002).
- [94] Sun, Y. e Argyropoulos, D. Fundamentals of high pressureoxygen and low-pressure oxygen-peroxide (Eop) delignification of softwood and hardwood kraft pulps: A comparison. *J. Pulp Paper Sci.*, **21**(6): J185-J190 (1995).
- [95] Gellerstedt, G., Gustafsson, K. e Lindfors, E.-L. Structural changes in lignin during oxygen bleaching. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, **1**(3): 14-17 (1986).
- [96] McKean, J., Hrutfiord, B. e Sarkanen, K. Kinetic analysis of odor formation in the kraft pulping process. *Tappi J.*, **48**(12): 699-704 (1965).
- [97] Sarkanen, K., Hrutfiord, B., Johanson, L. e Gardner, H. Kraft odor. *Tappi J.*, **53**(5): 766-783 (1970).
- [98] Froass, P., Ragauskas, A. e Jiang, J.-e. Nuclear Magnetic Resonance studies. Part 4. Analysis of residual lignin after kraft pulping. *J. Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**: 3388-3394 (1998).
- [99] Gellerstedt, G. e Lindfors, E.-L. Structural changes in lignin during kraft cooking. Part 4. Phenolic hydroxyl groups in wood and kraft pulps. *Sven. Papperstidn.*, **87**(15): 115-118 (1984).
- [100] Gellerstedt, G. e Gustafsson, K. Structural changes in lignin during kraft cooking. Part 5. Analysis of dissolved lignin by oxidative degradation. *J. Wood Chem. Technol.*, **7**(1): 65-80 (1987).

- [101] Aurell, R. e Hartler, N. Kraft pulping of pine. Part 1. The changes in the composition of the wood residue during the cooking process. *Sven. Papperstidn.*, **68**(3): 59-68 (1965).
- [102] McDonough, T. Kraft pulp yield basics. *Em Proc. Breaking the Pulp Yield Barrier Symposium*, Atlanta, EUA (1998).
- [103] Kondo, R. e Sarkanen, K. Kinetics of lignin and hemicellulose dissolution during the initial stage of alkaline pulping. *Holzforschung*, **38**(1): 31-36 (1984).
- [104] Gomide, J. e Fantuzzi, H. Aspectos fundamentais da polpação kraft de madeira de *Eucalyptus*. *O Papel*, **3**(61): 62-68 (2000).
- [105] Sjöström, E. The behavior of wood polysaccharides during alkaline pulping processes. *Tappi J.*, **60**(9): 151-154 (1977).
- [106] Aurell, R., Hartler, N. e Persson, G. Alkaline Stability of 2-*O*-(4-*O*-Methyl-D-Glucopyranosyluronic Acid)-D-Xylopyranose. *Acta Chem. Scand.*, **17**(2): 545 (1963).
- [107] Johansson, M. e Samuelson, O. Reducing end groups in birch xylan and their alkaline degradation. *Wood Sci. Technol.*, **11**(4): 251-263 (1977).
- [108] Ericsson, T., Petersson G. e Samuelson, O. Galacturonic acid groups in birch xylan. *Wood Sci. Technol.*, **11**(3): 219 (1977).
- [109] Gentile, V., Schroeder, L. e Atalla, R. Physical structure and alkaline degradation of hydrocellulose. *ACS Symp. Ser.*, nº 340: 272-291 (1987).
- [110] Johansson, M. e Samuelson, O. Epimerization and degradation of 2-*O*-(4-*O*-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylitol in alkaline medium. *Carbohyd. Res.*, **54**: 295-299 (1977).
- [111] Teleman, A., Harjunpää, V., Tenkanen, M., Buchert, J., Hausalo, T., Drakenberg, T. e Vuorinen, T. Characterisation of 4-deoxy- β -L-threo-hex-4-enopyranosyluronic acid attached to xylan in pine kraft pulp and pulping liquor by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. *Carbohyd. Res.*, **272**: 55-71 (1995).
- [112] Li, J. e Gellerstedt, G. The contribution to kappa number from hexenuronic acid groups in pulp xylan. *Carbohyd. Res.*, **302**: 213-218 (1997).
- [113] Li, J. e Gellerstedt, G. On the structural significance of the kappa number measurement. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, **13**(2): 153-158 (1998).
- [114] Gellerstedt, G. e Li, J. An HPLC method for the quantitative determination of hexenuronic acid groups in chemical pulps. *Carbohyd. Res.*, **294**: 41-51 (1996).
- [115] Chai, X.-S., Zhu, J. e Li, J. A simple and rapid method to determine hexenuronic acid groups in chemical pulps. *J. Pulp Pap. Sci.*, **27**(5): 165-168 (2001).
- [116] Monrroy, M., Mendonça, R., Rodríguez, J., Baeza, J. e Freer, J. Effect of pulping conditions on the amount of methylglucuronic and hexenuronic acids in kraft pulps of *Eucalyptus globulus*. *Appita J.*, **61**(3): 212-215 (2008).
- [117] Vuorinen, T., Fagerström, P., Buchert, J., Tenkanen, M. e Teleman, A. Selective Hydrolysis of Hexenuronic Acid Groups and its Application in ECF and TCF Bleaching of Kraft Pulps. *J. Pulp Paper Sci.*, **25**(5): 155-162 (1999).
- [118] Pedroso, A. e Carvalho, M. Alkaline pulping of Portuguese *Eucalyptus globulus*: Effect on hexenuronic acid content. *J. Pulp Pap. Sci.*, **29**(5): 150-154 (2003).

- [119] Juutilainen, S., Vuorinen, T., Vilpponen, A., Henricson, T. e Pikka, O. Combining chlorine dioxide bleaching of birch kraft pulp with an A-Stage at High Temperatures. *Em TAPPI Proc. Pulping Conference*, Orlando, EUA (1999).
- [120] Törngren, A. e Ragnar, M. Hexenuronic acid reactions in chlorine dioxide bleaching - aspects on *in situ* formation of molecular chlorine. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, **17**(2): 179-182 (2002).
- [121] Nilvebrant, N. e Reimann, A. Xylan as a Source for Oxalic Acid During Ozone Bleaching. *Em Proc. 4th European Workshop on Lignocellulosics and Pulps*. Stresa, Itália (1996).
- [122] Elsander, A., Ek, M. e Gellerstedt, G. Oxalic acid formation during ECF and TCF bleaching of kraft pulp. *Tappi J.*, **83**(2): 73-77 (2000).
- [123] Granström, A., Eriksson, T., Gellerstedt, G., Rööst, C. e Larsson, P. Variables affecting the thermal yellowing of TCF-bleached birch kraft pulps. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, **16**(1): 18-23 (2001).
- [124] Sevastyanova, O, Li, J. e Gellerstedt, G. Influence of various oxidizable structures on the brightness stability of fully bleached chemical pulps. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, **21**(1): 49-53 (2006).
- [125] Presley, J., Hill, R., Chauveheid, E. e Devenyns, J. New metals control technique improves bleaching performance. *Pulp & Paper*, **71**(10): 125-131 (1997).
- [126] Pettersson E., Ragnar, M. e Lindström, M. Kraft cooking characteristics and hexenuronic acid concentration of pulps from Eucalypt and other hardwoods species. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, **17**(3): 222-227 (2002).
- [127] Simão, J., Egas, A., Baptista, C., Carvalho, G. e Castro, J. Evolution of Methylglucuronic and Hexenuronic Acid Contents of *Eucalyptus globulus* Pulp during Kraft Delignification. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**: 2990-2996 (2005).
- [128] Chai, X.-S., Yoon, S.-H., Zhu, J. e Li, J. The Fate of Hexenuronic Acid Groups during Alkaline Pulping of Loblolly Pine. *J. Pulp Paper Sci.*, **27**(12): 407-411 (2001).
- [129] Chai, X.-S., Luo, Q., Yoon, S.-H. e Zhu, J. The fate of hexenuronic acid groups during kraft pulping of hardwoods. *J. Pulp Paper Sci.*, **27**(12): 403-406 (2001).
- [130] Daniel, A., Pascoal Neto, C., Evtuguin, D. e Silvestre, A. Hexenuronic acid contents of *Eucalyptus globulus* kraft pulps: Variation with pulping conditions and effect on ECF bleachability. *Tappi J.*, **2**(5): 3-8 (2003).
- [131] Engström, N., Vikkula, A., Telemann, A. e Vuorinen, T. Structure of hemicelluloses in pine kraft cooking liquors. *Em Proc. 8th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, Helsinki, Finlândia (1995).
- [132] Simonson, R. The hemicellulose in the sulfate pulping process. Part 3: the isolation of hemicellulose fractions from birch sulfate cooking liquors. *Sven. Papperstidn.*, **68**(8): 275-280 (1965).
- [133] Yllner, S., Ostberg, K. e Stockman, L. A study of the removal of the constituents of pine wood in the sulphate process using a continous liquor flow method. *Sven. Papperstidn.*, **21**: 795-802 (1957).
- [134] Hansson, J.-A. e Hartler, N. Sorption of hemicelluloses on cellulose fibres. Part I: Sorption of xylans. *Sven. Papperstidn.*, **72**(17): 521-530 (1969).
- [135] Walker, E. Effects of the uronic acid carboxyls on the sorption of 4-*O*-methylglucuronoarabinoxylans and their influence on papermaking properties of cellulose fibers. *Tappi J.*, **48**(5): 298 (1965).

- [136] Hansson, J.-A. Sorption of hemicelluloses on cellulose fibres. Part 3: The temperature dependence on sorption of birch xylan and pine glucomannan at kraft pulping conditions. *Sven. Papperstidn.*, **73**(3): 49-53 (1970).
- [137] Kantelinen, A., Hortling, B., Sundquist, J., Linko, M e Viikari, L. Proposed mechanism of the enzymatic bleaching of kraft pulp with xylanases. *Holzforschung*, **47**(4): 318-324 (1993).
- [138] Gilarranz, M., Santos, A., Garcia, J., Oliet, M. e Rodríguez, F. Kraft pulping of *Eucalyptus globulus*: kinetics of residual delignification. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**(8): 1955 -1959 (2002).
- [139] Axegård, P. e Wikén, J-E. Delignification studies - Factors affecting the amount of "residual lignin". *Sven. Papperstidn.*, **86**(15): 178-184 (1983).
- [140] Rekunen, S., Jutila, E., Lähteenmäki, E., Lönnberg, B. e Virkola, N. Examination of reaction kinetics in kraft cooking. *Pap. Puu-Pap.*, **62**(2): 80-90 (1980).
- [141] Pinto, P., Evtuguin, D., Pascoal Neto, C., Silvestre, A. e Amado, F. Behavior of *Eucalyptus globulus* lignin during kraft pulping. II. Analysis by NMR, ESI/MS, and GPC. *J. Wood Chem. Technol.*, **22**(2-3): 109-125 (2002).
- [142] Pimenta, L., Gomide, J., Colodette, J. e Shin, N. Comportamento dos constituintes químicos da madeira de eucalipto na polpação *Lo-Solids*. Em *Proc. 3º ICEP - International Colloquium on Eucalyptus Pulp*, Brasil (2007).
- [143] Jung, H., Buxton, D. e Hatfield, R. Forage cell wall Structure and Digestibility. American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Science Society of America, Madison (1993).
- [144] Adler, E. Lignin chemistry - past, present and future. *Wood Sci. Technol.*, **11**: 169-218 (1977).
- [145] Sjöblom, K. Extended delignification in kraft cooking through improved selectivity. Part 5. Influence of dissolved lignin on the rate of delignification. *Nord. Pulp. Pap. Res. J.*, **11**(3): 177-185, 191 (1996).
- [146] Chiang, V. e Yu, J. Isothermal reaction kinetics of kraft delignification of Douglas-fir. *J. Wood Chem. Technol.*, **10**(3): 293-310 (1990).
- [147] Iversen, T. e Wännström, S. Lignin-carbohydrate bonds in residual lignin isolated from pine kraft pulp. *Holzforschung*, **40**(1): 19-22 (1986).
- [148] Gustafson, R., Snelcher, C., McKean, W. e Finlayson, B. Theoretical model of the Kraft pulping process. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **22**: 87-96 (1983).
- [149] Nordén, S. e Teder, A. Modified kraft processes for softwood bleached-grade pulp. *Tappi J.*, **62**(7): 49-51 (1979).
- [150] Santos, A., Rodríguez, I., Gilarranz, M., Moreno, D. e García-Ochoa, F. Kinetic modeling of kraft delignification of *Eucalyptus globulus*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**(10): 4114-4125 (1997).
- [151] Nóbrega, A. e Castro, J. "Modelo Cinético - Cozimento do *Eucalyptus globulus*". Relatório interno, RAIZ – Instituto de Investigação da Floresta e Papel, Eixo, Portugal (1997).
- [152] Olm, L. e Tistad, G. Kinetics of the initial stage of kraft pulping. *Sven. Papperstidn.*, **82**(15): 458-464 (1979).
- [153] Vanchinathan, S. e Krishnagopalan, G. Kraft delignification kinetics based on liquor analysis. *Tappi J.*, **78**(3): 127-132 (1995).

- [154] Teder, A. e Olm, L. Extended delignification by combination of modified kraft pulping and oxygen bleaching. *Pap. Puu-Pap.*, **63**(4a): 315-326 (1981).
- [155] Lindgren, C. e Lindström, M. The kinetics of residual delignification and factors affecting the amount of residual lignin during kraft pulping. *J. Pulp Pap. Sci.*, **22**(8): J290-J295 (1996).
- [156] Lindgren, C. e Lindström, M. Kinetics of the bulk and residual delignification in kraft pulping of birch and factor affecting the amount of residual phase lignin. *Nord. Pulp. Pap. Res. J.*, **12**(2): 124-134 (1997).
- [157] Epelde, G., Lindgren, C. e Lindström, M. Kinetics of Wheat Straw Delignification in Soda and Kraft Pulping. *J. Wood Chem. Technol.*, **18**(1): 69-82 (1998).
- [158] Twimasi, K. The Kinetics of the Sulphate Pulping of *Gmelina arborea* from Ghana. *J. Wood Chem. Technol.*, **17**(1/2): 179-185 (1997).
- [159] LéMon, S. e Teder, A. Kinetics of the delignification in kraft pulping. I. Bulk delignification of pine. *Sven. Papperstidn.*, **76**(11): 407-414 (1973).
- [160] Sjöström, K. Influence of ionic strength on kraft cooking and subsequent TCF-bleaching. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, **14**(3): 226-235 (1999).
- [161] Hartler, N. Extended delignification in kraft cooking – a new concept. *Sven. Papperstidn.*, **81**(15): 483-484 (1978).
- [162] Pu, Q., McKean, W. e Gustafson, R. Kinetic model of softwood kraft pulping and simulation of RDH process. *Appita J.*, **44**(6): 399-404 (1991).
- [163] Mirams, S. e Nguyen, K. Kinetics of Kraft pulping of *Eucalyptus globulus*, Fundamentals and applications in pulping, papermaking and chemical preparation. *AIChE Symp. Ser.*, **92**(311): 1-9 (1996).
- [164] Courchene, C. The tried, the true, and the new - getting more pulp from chips - modifications to the kraft process for increased yield. *Em Proc. Breaking the Pulp Yield Barrier Symposium*, Atlanta, EUA (1998).
- [165] Hartler, N. Sulphate cooking with the addition of reducing agents. Part 1. Preliminary report on the addition of sodium borohydride. *Sven. Papperstidn.*, **62**(13): 467-470 (1959).
- [166] Pettersson, S. e Rydholm, S. A. Hemicelluloses and paper properties of birch pulps. Part 3. *Sven. Papperstidn.*, **64**(1): 4-17 (1961).
- [167] Holton, H. e Chapman, F. Kraft pulping with anthraquinone: Laboratory and full-scale mill trials. *Tappi J.*, **60**(11): 121(1977).
- [168] Berthier, R. Procédé de cuisson du bois de pin maritime en présence de polysulfures de sodium. *Assoc. Tech. Ind. Papetière Bull.*, **7**: 93 (1953).
- [169] Alfredsson, B., Samuelson, O. e Standstig, B. Carboxyl end groups in sulfate and polysulfide pulps. *Sven. Papperstidn.*, **66**(18): 703-706 (1963).
- [170] Puthson, P., Kordsachia, O., Odermatt, J., Zimmermann, M. e Patt, R. ASAM pulping of *Eucalyptus camaldulensis* and TCF bleaching of the resulting pulps. *Holzforschung*, **51**(3): 257-262 (1997).
- [171] Miranda, I. e Pereira, H. Kinetics of ASAM and Kraft Pulping of Eucalypt Wood (*Eucalyptus globulus*). *Holzforschung*, **56**(1): 85-90 (2002).

- [172] Sjöström, K. e Teder, A. Changes within the modified kraft process aiming to improve TCF bleachability. *J. Pulp Pap. Sci.*, **25**(5): 176-182 (1999).
- [173] Backman, M., Lönnberg, B., Ebeling, K., Henricson, K. e Laxen, T. Impregnation - Depolymerization - Extraction pulping. *Pap. Puu-Pap.*, **76**(10): 644-648 (1994).
- [174] Robertsen, L., Lönnberg, B., Ebeling, K., Henricson, K. e Laxen, T. IDE pulping. The impregnation stage. *Pap. Puu-Pap.*, **78**(3): 96-101 (1996).
- [175] Blain, T. Anthraquinone pulping: fifteen years later. *Tappi J.*, **76**(3): 137-146 (1993).
- [176] Almeida, J. e Silva, D. Technical evaluation of the anthraquinone use in kraft pulping and theirs economics perspectives. *Em Proc. 36th Annual Pulp and paper Congress & Exhibition – ABTCP/TAPPI*, São Paulo, Brasil (2003).
- [177] Chai, X.-S., Liu, P. e Zhu, J. Analysis of Volatile Organic Sulfur Compounds in Kraft Liquors by Full Evaporation Headspace Gas Chromatography. *J. Pulp Pap. Sci.*, **26**(5): 167-172 (2000).
- [178] Yoon, S.-H., Chai, X.-S., Zhu, J., Li, J. e Malcolm, E. In-digester reduction of organic sulfur compounds in kraft pulping. *Adv. Environ. Res.*, **5**(1): 91-98 (2001).
- [179] Fleming, B., Kubes, G., MacLeod, J. e Bolker, H. Soda pulping with anthraquinone - a mechanism. *Tappi J.*, **61**(6): 43-46 (1978).
- [180] Landucci, L. Quinones in alkaline pulping. Characterization of an anthrahydroquinone-quinone methide intermediate. *Tappi J.*, **63**(7): 95-99 (1980).
- [181] Samp, J. e Li, J. How does mass transfer affect the effectiveness of AQ? *Appita J.*, **57**(2): 132-136 (2004).
- [182] Fleming, B., Kubes, G., MacLeod, J. e Bolker, H. Polarographic analysis of soda-anthraquinone pulping liquor. *Tappi J.*, **62**(7): 55-58 (1979).
- [183] Vuorinen, T. The role of carbohydrates in alkali anthraquinone pulping. *J. Wood Chem. Technol.*, **13**(1): 97-125 (1993).
- [184] Chai, X.-S., Samp, J., Hou, Q., Yoon, S.-H. e Zhu, J. Possible mechanism for anthraquinone species diffusion in alkaline pulping. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**(15): 5245-5249 (2007).
- [185] Fullerton, T. e Fleming, B. Anthraquinone condensation products formed during pulping. *Sven. Papperstidn.*, **83**(14): 396 (1980).
- [186] Dutta, T. e Biermann, C. Kraft pulping of Douglas-fir with 1,4-dihydro-9,10-dihydroxy anthracene. *Tappi J.*, **72**(2): 175-177 (1989).
- [187] Nomura, Y. e Nakamura, M. Studies on quinone additive cooking. Part 1. Effects of quinone addition on alkaline cooking. *Japan Tappi*, **32**(12): 713 (1978).
- [188] Sezgi, U., Abuhasan, M., Jameel, H. e Chang, H. Effect of Anthraquinone in Rapid Displacement Heating Kraft Pulping. *Appita J.*, **45**(3): 173 (192).
- [189] Andrews, E., Gustafson, R., McKean, W. e Watson, P. Low Sulfidity and Additive Pulping by Modified Batch (MB) Cooking. *Em TAPPI Proc. Pulping Conference*, Boston, EUA (1992).
- [190] Biasca, K. A survey of pulp mill use of anthraquinone, *Tappi J.*, **81**(1): 78-79 (1998).

- [191] Jiang, Z.-H., van Lierop, B., Nolin, A. e Berry, R. A new insight into the bleachability of kraft pulps. *J. Pulp Pap. Sci.*, **29**(2): 54-58 (2003).
- [192] Teder, A. Redox potential of polysulphide solutions and carbohydrate stabilization. *Sven. Papperstidn.*, **71**(5): 149-160 (1968).
- [193] Hakanen, A. e Teder, A. Modified kraft cooking with polysulfide: yield, viscosity and physical properties. *Tappi J.*, **80**(7): 189-196 (1997).
- [194] Kleppe, P. e Minja, R. The possibilities to apply polysulphide-AQ pulping in kraft mills. *Em Proc. Breaking the Pulp Yield Barrier Symposium*, Atlanta, EUA (1998).
- [195] Munro, F., Uloth, V., Tench, L., MacLeod M. e Dorris, G. Mill-scale implementation of Paprican's process for polysulfide liquor production in kraft mill causticizers. Part II: Results of pulp mill production trials. *Pulp Pap-Canada*, **103**(1): 57-61 (2002).
- [196] Watanabe, K., Shimizu, M e Nanry, Y. New process for producing highly concentrated polysulfide liquor by electrolysis of white liquor. *Em TAPPI Proc. Pulping Conference*, Orlando, EUA (1999).
- [197] Sadowski, R., Parthasarathy, P., Henderson, S. e Kinstrey, B. Black liquor gasification: a combination approach. *Tappi J.*, **82** (11): 5959-5962 (1999).
- [198] Sanyer, N. e Laundrie, J. Factors affecting yield increase and fiber quality in polysulphide pulping of Loblolly pine, other softwoods and Red Oak. *Tappi J.*, **47**(10): 640-652 (1964).
- [199] Gustafsson, R., Ek, M. e Teder, A. Polysulphide pretreatment of softwood for increased delignification and higher pulp viscosity. *J. Pulp Pap. Sci.*, **30**(5): 129-135 (2004).
- [200] Li, Z., Ma, H., Kubes, G. e Li, J. Synergistic effect of kraft pulping with polysulfide and anthraquinone on pulp-yield improvement. *J. Pulp Pap. Sci.*, **24**(8): 237-241 (1998).
- [201] Colodette, J., Gomide, J., Gleysys, K., Kogan, J., Jaaskelainen, A. e Argyropoulos, D. Yield and bleachability of hardwood and softwood kraft/polysulphide pulps. *Pulp Pap-Canada*, **102**(9): 50-53 (2001).
- [202] Jiang, J. Extended modified cooking of Southern pine with polysulfide: effects on pulp yield and physical properties. *Tappi J.*, **77**(2): 120-124 (1994).
- [203] Lindström, M. e Teder, A. The effect of polysulfide pretreatment when kraft pulping to very low kappa numbers. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, **10**(1): 8-11 (1995).
- [204] Ahlgren, P. e Teder, A. Delignification rate in polysulfide pulping. *Sven. Papperstidn.*, **70**(4): 135 (1967).
- [205] Berthold, F. e Gellerstedt, G. Influence of polysulphide on the rate of degradation of six *p*-OH styrene structures at two OH⁻ concentrations. *Holzforschung*, **52**(5): 490-498 (1998).
- [206] Jansen, L. e Samuelson, O. Oxidation of Lignin by Polysulfide Solutions. *Sven. Papperstidn.*, **70**(19): 607 (1967).
- [207] Brunow, G. e Miksche, G. Some Reactions of Lignin in Kraft and Polysulfide Pulping. *Appl. Polym. Symp.*, **28**: 1155 (1976).
- [208] Berthold, F. e Lindström, M. Polysulfide addition as a means to increase delignification in kraft pulping. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, **12**(4): 230-236 (1997).

- [209] Colodette, J., Gomide, J., Argyropoulos, D., Robles, Y., Almeida, J., Mehlman, S. e Brito, A. Effect of pulping processes on pulp bleachability with ECF, Z-ECF and TCF bleaching. *Appita J.*, **52**(5): 368-374 (1999).
- [210] Pekkala, O. Prolonged kraft cooking modified by anthraquinone and polysulphide. *Pap. Puu-Pap.*, **68**(5): 385-400 (1986).
- [211] Jiang, J. Extended delignification of southern pine with anthraquinone and polysulfide. *Tappi J.*, **78**(2): 126 (1995).
- [212] Duggirala, P. Evaluation of surfactant technology for bleachable and high yield hardwood kraft pulps. *Appita J.*, **52**(4): 305-311 (1999).
- [213] Schmedding, D. e Tatum, V. Alkylphenol ethoxylate surfactants: a critical review of the science. *Em TAPPI International Environmental Conference* (1998).
- [214] Chen, G. Application of a surfactant as a kraft pulping additive. *Tappi J.*, **77**(2): 125-128 (1994).
- [215] Duggirala, P. Surfactant based digester additive technology for kraft softwood and hardwood pulping. *Appita J.*, **53**(1): 41-48 (2000).
- [216] Silva, D., Gomide, J. e Almeida, J. Uso de surfactantes como auxiliar na emoção de extractivos hidrófobos de madeira de *Eucalyptus* na etapa de polpação kraft. *Em Proc. 35º Congresso Anual da ABTCP*, São Paulo, Brasil (2002).
- [217] Borchardt, J., Cano, P., Tortorici, J., Wallace, J., Kravetz, L., Guin, K., Dubey, S., Salanitro, J. e Dorn, P. Environmental aspects of alcohol ethoxylates in pulp and paper mills. Part 1. Surfactant chemical structure effects. *Em TAPPI Proc. International Environmental Conference* (1998).
- [218] Li, W. e Tschirner, U. Phosphonates as additives in kraft pulping - a preliminary investigation. *Tappi J.*, **1**(9): 22-26 (2002).
- [219] Marton, R. e Granzow, S. Etanol-alkali pulping. *Tappi J.*, **65**(6): 103-106 (1982).
- [220] Norman, E., Teder, A. e Olm, L. Methanol-reinforced kraft pulping. *Tappi J.*, **76**(3): 125-130 (1993).
- [221] Yoon, S.H., Labosky P. e Blankenhorn, P. Ethanol-kraft pulping and papermaking properties of aspen and spruce. *Tappi J.*, **80**(1): 203-210 (1997).
- [222] Sarkanen, K. Chemistry of solvent pulping. *Tappi J.*, **73**(10): 215-219 (1990).
- [223] Norman E., Lindgren, T., Edlund, U. e Teder, A. Reinforcement of alkaline pulping processes with organic solvents. Part II. Screening of suitable solvents. *Holzforschung*, **51**(2): 142-146 (1997).
- [224] Martinez, J. Evaluacion de las propiedades físicas de celulosa de eucalipto obtenida com el proceso kraft/etanol. *Em Proc. Congresso Anual de Celulose e Papel da ABCP*, São Paulo, Brasil (1988).
- [225] Colodette, J., Carneiro, C., Miranda, J. e Brito, A. Effect of methanol in kraft pulping and oxygen bleaching of *Eucalyptus*. *Em Proc. VI Latinamerican Congresso in Pulp and Paper*, Torremolinos, Espanha (1992).
- [226] Johansson, B., Mjoberg, J., Sandström, P. e Teder, A. Modified continuous kraft pulping - now a reality. *Sven. Papperstidn.*, **87**(10): 30-35 (1984).
- [227] Sjöblom, K. Extended delignification in kraft cooking through improved selectivity. Part 3. The effect of dissolved xylan on pulp yield. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, **3**(1): 34-37 (1988).

- [228] MacLeod, J. Extended delignification: a status report. *Appita J.*, **46**(6): 445-451 (1995).
- [229] Headley, R. Pulp Cooking Developments Focus on Fiber Yield, Lower Chemical Use. *Pulp & Paper*, **70**(10): 49-57 (1996).
- [230] Lloyd, J., Allison R. e Wrathall, S. MCC pulping with additives and modified sulfidity profiles. *Appita J.*, **48**(4): 284-287 (1995).
- [231] Marcoccia, B., Laakso, R. e McClain, G. Lo-solidsTM pulping: principles and applications. *Tappi J.*, **79**(6): 179-188 (1996).
- [232] Sammartino, L. Lo-SolidsTM Cooking Trials at Howe Sound Pulp & Paper Ltd. *Pulp Pap-Canada*, **97**(3): 61 (1996).
- [233] Strömberg, B. Yield increases with Lo-Solids cooking. *Em Proc. 35º Congresso e Exposição Anual de Celulose e papel*, ABTCP (2002).
- [234] Marcoccia, B., Stromberg, B. e Prough, J. Achieving major increases in hardwood yield with Lo-Solids[®] cooking: a study in progress. *Em Proc. Breaking the Pulp Yield Barrier Symposium*, Atlanta, EUA (1998).
- [235] Jiang, J.-e., Allison, R. e Lloyd, J. Factors responsible for yield gains from Lo-solids pulping of *Eucalyptus* species. *Appita J.*, **54**(3): 304-309 (2001).
- [236] Engström, J., Snekenes, V., Olsson, K., Lindström, M., Lindgren, C. e Gustavsson, S. "Method and Device for the Continuous Cooking of Pulp". United States Patent (Patent Number: 6 159 336) (2000).
- [237] Jiang, J.-e., Kettunen, A., Henricson, K., Hankaniemi, T. e Vuorinen, T. Effect of alkali profiles on carbohydrate chemistry during kraft pulping of hardwoods. *Em Proc. 10th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, Yokohama, Japão (1999).
- [238] Achrén, S., Hultholm, T., Lönnberg, B., Kettunen, A., Jiang, J.-e. e Henricson, K. Improved pulp yield by optimized alkaline profiles in kraft delignification. *Em Proc. Breaking the Pulp Yield Barrier Symposium*, Atlanta, EUA (1998).
- [239] Gellerstedt, G. e Lindfors, E. Structural changes in lignin during kraft cooking. Part 6 - On the formation of enol ether structures in lignin during kraft cooking. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, **2**(2): 71-75 (1987).
- [240] Jiang, J.-e., Greenwood, B., Philips, J. e Stromberg, C. Improved kraft pulping by controlled sulfide additions. *Em Proc. 7th International symposium on wood and pulping chemistry*, Beijing, China (1993).
- [241] Sjöblom, K., Mjöberg, J. e Hartler, N. Extended delignification in kraft cooking through improved selectivity. Part 1. The effects of the inorganic composition of the cooking liquor. *Pap. Puu-Pap.*, n° 4: 227-240 (1983).
- [242] Sjö Dahl, R., Keyoumu, A., Axelsson, P., Ek M. e Lindström, M. Dissolved wood components in the kraft pulping liquor - effect on the rate of delignification and pulp bleachability. *Em Proc. 12th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, Madison, EUA (2003).
- [243] Sjö Dahl, R., Danielsson, S. e Lindström, M. Addition of wood model components to kraft cooking to better understand the improvement in delignification rate caused by dissolved wood components. *Em Proc. 13th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, Auckland, Nova Zelândia (2005).

- [244] Engström, J., Lönnberg, B. e Pekkala, O. Black Liquor Pretreatment in Kraft Cooking. *Pap. Puu-Pap.*, **76**(1-2): 59-66 (1994).
- [245] Ban, W. e Lucia, L. Enhancing kraft pulping through unconventional, higher sulfide-containing pretreatment liquors - a review. *Tappi J.*, **2**(3): 32 (2003).
- [246] Lloyd, J., Allison, R. e Horne, C. Laboratory kraft pulping with low dissolved solids concentrations. *Em Proc. 51st Appita Annual General Conference*, Melbourne, Austrália (1997).
- [247] Sjö Dahl, R., Ek, M. e Lindström, M. Effect of sodium ion concentration and dissolved wood components on the kraft pulping of softwood. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, **19**(3): 325-329 (2004).
- [248] Ban, W. e Lucia, L. Kraft Green Liquor Pretreatment of softwood chips. Part I: Chemical sorption profiles. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**(3): 646 (2003).
- [249] Svedman, M. e Tikka, P. The use of green liquor and its derivatives in improving kraft pulping. *Tappi J.*, **81**(10): 151 (1998).
- [250] Bykova, T., Klevinska, V. e Treimanis, A. Effect of green liquor pretreatment on pine wood components behaviour during kraft pulping. *Holzforschung*, **51**(5): 439-444 (1997).
- [251] Ban, W., Singh, J., Wang, S. e Lucia, L. Kraft Green Liquor Pretreatment of softwood chips. Part II: Chemical effect on pulp carbohydrates. *J. Pulp Pap. Sci.*, **29**(4): 114-119 (2003).
- [252] Covey, G., Creasy, D., Elliot, A. e Phan, H. Crystallization of sodium carbonate from green liquor by cooling. *Appita J.*, **52**(1): 57 (1999).
- [253] Thompson, R., Paleologou, M., Jemaa, N., Berry, R., Brown R. e Sheedy, M. Toward improving the pulping process: a new method for producing split sulphidity liquors. *Pulp Pap-Canada*, **101**(1): 63 (2000).
- [254] Herschmiller, D. A new process for pulping with high initial hydrosulfide concentration. *Tappi J.*, **80**(3): 115-121 (1997).
- [255] Sjöblom, K., Mjöberg, J., Söderqvist-Lindblad, S. e Hartler, N. Extended delignification in kraft cooking through improved selectivity. Part II. The effects of dissolved lignin. *Pap. Puu-Pap.*, **70**(5): 452-460 (1988).
- [256] Janson, J. e Palenius, I. Aspects of the colour of kraft pulp and kraft lignin. *Pap. Puu-Pap.*, **54**(6): 343-352 (1972).
- [257] Kubes, G., Fleming, B., MacLeod, J. e Bolker, H. Viscosities of unbleached alkaline pulps. II: The G-factor. *J. Wood Chem. Technol.*, **3**(3): 313-333 (1983).
- [258] Parthasarathy, V. Shift in pulping, bleaching strategy yields better resource utilization. *Pulp & Paper*, **3**: 89-95 (1997).
- [259] Moe, S., Ragauskas, A. e McDonough, T. Extended oxygen delignification of high-yield kraft pulp. Correlation between residual lignin structures and bleachability by oxygen and chlorine dioxide. *Em TAPPI Proc. International Pulp Bleaching Conference*, Helsinki, Finlândia (1998).
- [260] Magnotta, V., Kirkman, A., Jameel, H. e Gratzl, J. High-kappa pulping and extended oxygen delignification to increase yield. *Em TAPPI Proc. Breaking the Pulp Yield Barrier Symposium*, Atlanta, EUA (1998).
- [261] Minja, R., Moe, S. e Kleppe, P. Improving the pulp yield by using PS/AQ and/or two stage oxygen delignification. *Em TAPPI Proc. Breaking the Pulp Yield Barrier Symposium*, Atlanta, USA (1998).

- [262] Parthasarathy, V. Use of Digester Additives and Oxygen Delignification to Gain Bleached Pulp Yield and Achieve Environmental Objectives. *Em TAPPI Proc. Breaking the Pulp Yield Barrier Symposium*, Atlanta, EUA (1998).
- [263] Olm, L. e Teder, A. The kinetics of oxygen bleaching. *Tappi J.*, **62**(12): 43-46 (1979).
- [264] Agarwal, S., Genco, J., Kwon, H. e Cole, B. Oxygen Delignification of Southern Hardwoods. *Em Further Advances in the Forest Products Industry, AIChE Symposium Series*, **93**(315): 26-41 (1997).
- [265] Ljunggren, S. e Johansson, E. The Kinetics of Lignin Reactions during Oxygen Bleaching. Part 3. The Reactivity of 4-n-Propyl Guaiacol and 4,4'-di-n-Propyl-B,6'-Biguaiacol. *Holzforschung*, **44**: 291-296 (1990).
- [266] Xu, H. e Lai, Y.-Z. Reactivity of Lignin Diphenylmethane Model Dimers under Alkaline Pulping Conditions. *J. Wood Chem. Technol.*, **19**(1&2): 1-12 (1999).
- [267] Argyropoulos, D. e Liu, Y. The role and fate of lignin's condensed structures during oxygen delignification. *J. Pulp Pap. Sci.*, **26**(3): 107-113 (2000).
- [268] Gellerstedt, G. e Lindfors, E. Hydrophilic groups in lignin after oxygen bleaching. *Tappi J.*, **70**(6): 119-122 (1987).
- [269] Moe, S. e Ragauskas, A. Oxygen delignification of high-yield kraft pulp. Part I: Structural properties of residual lignins. *Holzforschung*, **53**(4): 416-422 (1999).
- [270] Dence, C. e Reeve, D. Pulp Bleaching – Principles and Practice. Tappi Press, Atlanta, 1996.
- [271] McDonough, T. Recent advances in bleached chemical pulp manufacturing technology. Part 1: Extended Delignification, Oxygen Deligaitication, Enzyme Applications, and ECF and TCF Bleaching. *Tappi J.*, **78**(3): 55-62 (1995).
- [272] Allison, R. e Wrathall, S. Optimizing two-stage oxygen delignification: effect of interstage washing and metal ion control. *Em TAPPI Proc. International Pulp Bleaching Conference*, Helsinki, Finlândia (1995). Helsinki, Finlândia (1998).
- [273] Poukka, O., Isotalo, I. e Gullichsen, J. Optimal delignification degrees of cooking and oxygen/alkali stage in production of ECF bleached softwood kraft. *Pap. Puu-Pap.*, **81**(4): 316-324 (1999).
- [274] Parthasarathy, V., Klein, R., Sundaram, V., Jameel, H. e Gratzl, J. Hydrogen-peroxide-reinforced oxygen delignification of southern pine kraft pulp and short sequence bleaching. *Tappi J.*, **73**(7): 177-187 (1990).
- [275] Lachenal, D. e Muguet, M. Reducing TOCl with the OxO Process. *Pulp Pap. Can.*, **92**(12): T297-T301 (1991).
- [276] McGrouther, K. e Allison, R. Improved oxygen delignification with peroxyacid treatment. *Appita J.*, **47**(3): 238 (1994).
- [277] Allison, R. McGrouther, K. e Ellis, M. Effect of interstage peroxymonosulphate treatment on two-stage oxygen delignification. *J. Pulp Paper Sci.*, **23**(9): J433 (1997).
- [278] Parsad, B., Gratzl, J., Kirkman, A., Jameel, H., Rost, T. e Magnotta, V. High Kappa Pulping and Extended Oxygen Delignification Decreases Recovery Cycle Load. *Tappi J.*, **77**(11): 135-147 (1994).

- [279] Asgari, F. e Argyropoulos, D. Fundamentals of oxygen delignification. Part II. Functional group formation/elimination in residual Kraft lignin. *Can. J. Chem.*, **76**: 1606-1615 (1998).
- [280] Gierer, J. Mechanisms of bleaching with oxygen-containing species. *Em Proc. 4th International Symposium on Wood and Pulp Chemistry*, Paris, França (1987).
- [281] Sun, Y., Fenster, M., Yu, A., Berry, R. e Argyropoulos, D. The effect of metal ions on the reaction of hydrogen peroxide with kraft lignin model compounds. *Can. J. Chem.*, **77**(5-6): 667-675 (1999).
- [282] Yuan, Z., D'Entremont, M., Ni, Y. e van Heiningen, A. The role of transition metal ions during peracetic bleaching of chemical pulps. *Pulp Pap-Canada*, **98**(11): 408-413 (1997).
- [283] Ni, Y., Ju Y. e Ohi, H. Further understanding on the manganese induced decomposition of hydrogen peroxide. *J. Pulp Paper Sci.*, **26**(3): J90-J94 (2000).
- [284] Bouchard J., Nugent H. e Berry, R. A comparison between acid treatment and chelation prior to hydrogen peroxide bleaching of kraft pulps. *J. Pulp Paper Sci.*, **21**(6): J203-J208 (1995).
- [285] Lidén, J. e Öhman, L. Redox stabilization of iron and manganese in the +II oxidation state by magnesium precipitates and some anionic polymers. *J. Pulp Paper Sci.*, **23**(5): J193 (1997).
- [286] Daniel, A., Evtuguin, D., Silvestre, A e Pascoal Neto, C. Chemical features of hardwood unbleached kraft pulps and their ECF bleachability. *J. Pulp Pap. Sci.*, **30**(4): 94-98 (2004).
- [287] Halminen, C., Ruohoniemi, K., Veijonen, T.-P. e Stenius, P. Effect of cooking methods on the bleachability and surface properties of hardwood kraft pulp. *Em TAPPI Proc. International Pulp Bleaching Conference*, Helsinki, Finlândia (1998).
- [288] Nenkova, S., Valchev, I. e Simeonova, G. Possibilities for increasing the effectiveness of oxygen delignification of hardwood kraft pulp. *J. Pulp Paper Sci.*, **29**(10): 324-327 (2003).
- [289] Suess, H., Nimmerfroeh, N. e Filho, O. TCF bleaching of eucalyptus kraft pulp - The selection of the right sequence and the best. *J. Pulp Pap. Sci.*, **23**(11): J517-J521 (1997).
- [290] Burgt, T., Tlan, J. e Thibault, L. US kraft mills lead in xylanase implementation. *Em TAPPI Proc. Fall Technical Conference and Trade Fair*, San Diego, EUA (2002).
- [291] Ferreira, P., Martins, A. e Figueiredo, M. Primary and secondary fines from *Eucalyptus globulus* kraft pulps. Characterization and influence. *Pap. Puu-Pap.*, **82**(6): 403-408 (2000).
- [292] Gullichsen, J. e Paulapuro H. "Papermaking Science and Technology. Book 8 - Papermaking Part 1, Stock Preparation and Wet End". Finnish Paper Engineers Association and TAPPI, Helsinki (1999).
- [293] Sjöberg, J., Kleen, M., Dahlman, O., Agnemo, R. e Sundvall, H. Fiber surface composition and its relations to papermaking properties of soda-anthraquinone and kraft pulps. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, **95**(3): 392-396 (2004).
- [294] Lindström, T., Söremark, C. e Westman, L. The influence on paper strength of dissolved and colloidal substances in white water. *Sven. Papperstidn.*, **80**(11): 341-345 (1977).
- [295] Sundberg, A., Holmbom, B., Willför, S. e Pranovich, A. Weakening of paper strength by wood resin. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, **15**(1): 46-53 (2000).
- [296] Mobarak, F., El-Ashmawy, A. e Fahmy, Y. Hemicelluloses as additive in papermaking. Part II. The role of added hemicellulose and hemicellulose *in situ* on paper properties. *Cell. Chem. Technol.*, **7**(3): 325-335 (1973).

- [297] Dahlman, O., Sjöberg, J., Jansson, B. e Larsson, P. Effects of surface hardwood xylan on the quality of softwood pulps. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, **18**(3): 310-315 (2003).
- [298] Kettunen, J., Laine, J., Yrjölä, I. e Virkola, N.-E. Aspects of strength development in fibres produced by different pulping methods. *Pap. Puu-Pap*, **4**: 205–211 (1982).
- [299] Kibblewhite, P. e Bawden, D. Structural organizations and papermaking qualities of kraft, soda AQ, neutral sulfite AQ, polysulfide and polysulfide-AQ pulps. *Appita J.*, **42**(4): 275–281 (1989).
- [300] Duchesne, I., Hult, E.-L., Molin, U., Daniel, G., Iversen, T. e Lennholm, H. The influence of hemicellulose on fibril aggregation of kraft pulp fibres as revealed by FE-SEM and CP/MAS 13C-NMR. *Cellulose*, **8**(2): 103-111 (2001).
- [301] Lindström, M. Challenges in kraft cooking of *Eucalyptus*. *Em Proc. 3º ICEP-International Colloquium on Eucalyptus Pulp*, Brasil (2007).
- [302] Barzyk, D., Page, D. e Ragauskas, A. Acidic Group Topochemistry and Fiber-to-Fiber Specific Bond Strength. *J. Pulp Paper Sci.*, **23**(2): J59 (1997).
- [303] Yasuda, S. e Murase, N. Chemical Structures of Sulfuric-Acid Lignin.12. Reaction of Lignin Models with Carbohydrates in 72% H₂SO₄. *Holzforschung*, **49**(5): 418-422 (1995).
- [304] Selvendran, R., March, J. e Ring, S. Determination of aldoses and uronic acid content of vegetable fibre. *Anal. Biochem.*, **96**(2): 282-292 (1979).
- [305] Blakeney, A., Harris, P., Henry, R. e Stone, B. A simple and rapid preparation of alditol acetates for monosaccharide analysis. *Carbohyd. Res.*, **113**(2): 291-299 (1983).
- [306] Coimbra, M., Waldron, K. e Selvendran, R. Isolation and characterization of cell wall polymers from olive pulp (*Olea europaea*). *Carbohyd. Res.*, **320**: 93-99 (1999).
- [307] Hsu, C. e Hsieh, J. Fundamentals of oxygen bleaching: measurement of oxygen diffusion rates in medium and high consistency pulp. *Tappi J.*, **68**(6): 92-95 (1985).
- [308] Kennedy, J., Rivera Z., White, C., Lloyd, L. e Warner, F. Molecular weight characterization of underivatized cellulose by GPC using lithium chloride-dimethylacetamide solvent system. *Cell. Chem. Technol.*, **24**: 319-325 (1990).
- [309] Rencoret, J., Gutiérrez, A. e del Río, J. Lipid and lignin composition of woods from different eucalypt species. *Holzforschung*, **61**(2): 165–174 (2007).
- [310] Miranda, I. e Pereira H. Provenance effect on wood chemical composition and pulp yield in *Eucalyptus globulus* Labill. *Appita J.*, **54**(4): 347-351(2001).
- [311] Guerra, A., Lucia, L. e Argyropoulos, D. Isolation and characterization of lignins from *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden and *Eucalyptus globulus* Labill by enzymatic mild acidolysis (EMAL). *Holzforschung*, **62**: 24-30 (2008).
- [312] Pereira, H. e Sardinha, R. Chemical composition of *Eucalyptus globulus* Lab. *Appita J.*, **37**(8): 661-664 (1984).
- [313] Mansilla, H. , Garcia, R., Tapia, J., Durán, H. e Urzúa, S. Chemical characterization of Chilean hardwoods. *Wood Sci. Technol.*, **25**(2): 145-149(1991).
- [314] Wallis A., Wearne, R. e Wright, P. Analytical characteristics of plantation eucalypt woods relating of kraft pulp yields. *Appita J.*, **49**(6): 427–432 (1996).

- [315] Smith, E. e Rogers, L. Determination of pentosans in highly purified wood pulps. I - Furfural analysis methods. *Tappi*, **36**(9): 390-392 (1953).
- [316] Wilson, W. e Mandel, J. Determination of pentosans – Interlaboratory comparison of the aniline acetate, orcinol, and bromination Methods. *Tappi*, **43**(12): 998-1006 (1960).
- [317] Jones, H. The determination of pentosans by ultraviolet absorption spectrophotometry. *Tappi*, **44**(10): 745-747 (1961).
- [318] Carvalho, M., Ferreira, P. e Figueiredo, M. Cellulose depolymerisation and paper properties in *E. globulus* kraft pulps. *Cellulose*, **7**: 359-368 (2000).
- [319] Tran, H., Mao, S., Cameron, J., e Bair, C. Autocausticizing of Smelt with Sodium Borates. *Pulp Pap-Canada*, **100**(9): 283-287 (1999).
- [320] Bujanovic, B., Yilgor, N., Cameron, J. e Aravamuthan, R. Chemical Characterization of Birch, Maple and Spruce Kraft and Kraft-Borate Pulps. *J. Pulp Pap. Sci.*, **30**(7): 183-190 (2004).
- [321] Bujanovic, B., Cameron, J. e Yilgor, N. Some properties of kraft and kraft-borate pulps of different wood species. *Tappi J.*, **3**(6): 3-6 (2004).
- [322] Bujanovic, B., Cameron, J. e Yilgor, N. Comparative Studies of Kraft and Kraft-Borate Pulping of Black Spruce. *J. Pulp Pap. Sci.*, **29**(6): 190-196 (2003).
- [323] Davis, H. e Mott, C. Interaction of boric acid and borates with carbohydrates and related substances. *J. Chem. Soc.*, **76**: 1991-2002 (1980).
- [324] Bujanovic, B. e Cameron, J. Effect of Sodium Metaborate on the Boiling Point Rise of Slash Pine Black Liquor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**(11): 2518-2524 (2001).
- [325] Jiang, Z.-H., van Lierop, B. e Berry, R. Hexenuronic acid groups in pulping and bleaching. *Tappi J.*, **83**(1): 167-175 (2000).
- [326] Pinto, P., Evtuguin, D. e Pascoal Neto, C. Structure of hardwood glucuronoxylans: modifications and impact on pulp retention during wood kraft pulping. *Carbohydr. Polym.*, **60**: 489-497 (2005).
- [327] Lisboa, S., Evtuguin, D., Pascoal Neto, C. e Goodfellow, B. Isolation and structural characterization of polysaccharides dissolved in *Eucalyptus globulus* kraft black liquors. *Carbohydr. Polym.*, **60**: 77-85 (2005).
- [328] Hultholm, T., Robertsén, L., Lönnberg, B., Kettunen, A. e Henricson, K. Impregnation in Alkaline Pulping. *Em Proc. 1997 Tappi Pulping Conference*, San Francisco, EUA (1997).
- [329] Agarwal, N., McKean, W. e Gustafson, R. Cellulose degradation kinetics in alkaline pulping. *Appita J.*, **45**(3): 165-169 (1992).
- [330] Shin, N. e Stromberg, B. Impact of cooking conditions on pulp yield and other parameters. *Em Proc. 1º ICEP - International Colloquium on Eucalyptus Pulp*, Viçosa, Brasil (2003).
- [331] Dahlman, O. Effects of hardwood xylan dissolution/sorption on fibre charge and pulp yield. *Em Proc. 1º ICEP - International Colloquium on Eucalyptus Pulp*, Viçosa, Brasil (2003).
- [332] Aurell, R. Kraft pulping of birch. Part 1. The changes in the composition of the wood residue during the cooking process. *Sven. Papperstidn.*, **67**(2): 43 (1964).
- [333] Arbin, F., Schroeder, L., Thompson, N. e Malcolm, E. Anthraquinone-induced scission of polysaccharide chains. *Tappi J.*, **63**(4): 152-153 (1980).

- [334] Kubes, G., MacLeod, J., Fleming, B. e Bolker, H. The viscosities of unbleached alkaline pulps. *J. Wood Chem. Technol.*, **1**(1): 1-10 (1981).
- [335] Westermark, U. e Gustasson, K. Molecular size distribution of wood polymers in birch kraft pulps. *Holzforschung*, **48**:146–150 (1994).
- [336] Silva, A. e Laver, M. Molecular weight characterization of wood pulp cellulose: Dissolution and size exclusion chromatographic analysis. *Tappi J.*, **80**(6): 173-180 (1997).
- [337] Lisboa, S. “Dissolução e precipitação de xilanas durante o cozimento *kraft* de *E. globulus*”. Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2008.
- [338] Danielsson, S., Kisara, K. e Lindström, M. Kinetic study of hexenuronic and methylglucuronic acid reactions in pulp and in dissolved xylan during kraft pulping of hardwood. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**(7): 2174-2178 (2006).
- [339] Dahlman, O., Jacobs, A., Sjöberg, J. Xylan structure and distribution in kraft pulp fibers. *Em Proc. 10th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, Yokohama, Japão (1999).
- [340] Laine, J., Buchert, J., Viikari, L. e Stenius, P. Characterization of unbleached kraft pulps by enzymatic treatment, potentiometric titration and polyelectrolyte adsorption. *Holzforschung*, **50**(3): 208-214 (1996).
- [341] Bikova, T., Klevinska, V. e Treimanis, A. Monitoring of Lignin and Hemicelluloses in Spent Cooking Liquor during Kraft Delignification. *Holzforschung*, **54**(1): 66-70 (2000).
- [342] Axelsson, P., Ek, M. e Teder, A. Influence of alkali profiling in birch kraft pulping on QPQP bleachability. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, **19**(1): 37-43 (2004).
- [343] McDonough, T., Krishnagopalan, G., Rawat, N., Saucedo, V., Ragauskas, A., Melander, M. e Zawadzki, M. ECF Bleachability of Softwood and Hardwood Kraft Pulps Made with Altered Liquor Concentration Profiles. *Em Proc. 10th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, Yokohama, Japão (1999).
- [344] Zawadzki, M., Runge, T. e Ragauskas, A. Chromophore properties of high brightness pulps. *Em TAPPI Proc. Pulping Conference*, Montreal, Canadá (1998).
- [345] Mateo, C., Cardona-Barrau, D., Chirat, C. e Lachenal, D. Nature and removal of the last colored chromophores in kraft pulps. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, **16**(4): 385-388 (2002).
- [346] Jiang, Z.-H., Bouchard, J. e Berry, R. Evidence for the formation of lignin-hexenuronic acid-xylan complexes during modified kraft pulping processes. *Holzforschung*, **60**(2): 137-142 (2006).
- [347] Lachenal, D., Chirat, C., Benattar, N., Hamzeh, Y., Marlin, N., Mateo, C. e Brochier, B. Influence of pulp colour on bleachability. Ways to improve the bleaching response of alkaline pulp. *ATIP*, **59**(3) (2005).
- [348] Benattar, N., Brochier, B. e Lachenal, D. Influence of quinone groups in sulphur-free pulp on their bleaching ability. *Em Proc. 8th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*. Riga, Letónia (2004).
- [349] Benattar, N., Chirat, C., Lachenal, D., Achren, S., Brochier, B. e Kuligowski, C. Study of the bleaching ability of the pulps produced by the "I.D.E." sulphur-free cooking process. *Pap. Puu-Pap.*, **86**(6): 441-444 (2004).

- [350] Silva, F., Gomide, J. e Colodette, J. Efeito da redução da sulfidez, com adição de AQ, nas emissões poluentes e na qualidade da polpa kraft de eucalipto. *Em Proc. 34º Congresso Anual de Celulose e Papel*, ABTCP, Brasil (2001).
- [351] The Pix Pulp Benchmark Indexes (<http://www.paperage.com/foex/pulp.html> a 31 de Outubro de 2008).
- [352] <http://www.alibaba.com>
- [353] Chiang, V., Cho, H., Puumala, R., Eckert, R. e Fuller, W. Alkali consumption during kraft pulping of Douglas-fir, western hemlock, and red alder. *Tappi J.*, **70**(2): 101-104 (1987).
- [354] Berggren, R., Molin, U., Berthold, F., Lennholm, H. e Lindström, M. Alkaline degradation of birch and spruce: influence of degradation conditions on molecular mass distributions and fibre strength. *Carbohydr. Polym.*, **51**(3): 255-264 (2003).
- [355] Sjöholm, E., Gustafsson, K., Berthold, F. e Colmsjö, A. Influence of the carbohydrate composition on the molecular weight distribution of kraft pulps. *Carbohydr. Polym.*, **41**: 1-7 (2000).
- [356] Paulonis, M. e Krishnagopalan, A. Kraft liquor alkali analysis using an *in-situ* conductivity sensor. *Tappi J.*, **73**(6): 205-211 (1990).

APÊNDICE I - COZIMENTOS *KRAFT*

Os cozimentos *kraft* foram realizados em digestores laboratoriais com circulação forçada de licor (modelo 409 MII da *M/K Systems, Inc*), com capacidade igual a 6,5L, que permitem um caudal de recirculação do licor igual a 2,5 L/min.

Todos os cozimentos foram realizados com 1 kg a.s. de madeira na forma de aparas, tendo-se determinado, antecipadamente, o teor de humidade das mesmas através do procedimento descrito na norma NP 614. Durante o processo de pesagem das aparas foi feita uma escolha manual destas, de modo a eliminar os nós e alguma casca que as poderiam acompanhar. Após a preparação e caracterização do licor branco determinou-se o volume deste a introduzir no reactor de modo a cumprir os requisitos de alcalinidade activa e efectiva. Junto com o licor branco foi, ainda, adicionada água destilada de modo a perfazer o volume total de líquido que satisfazia o hidromódulo fixado (também se contabilizou a quantidade de água existente nas aparas).

No final do cozimento, o licor negro descarregado foi recolhido e arrefecido até à temperatura ambiente para se proceder à caracterização do mesmo. Cerca de 500 mL de licor negro foi borbulhado com N₂ e guardado a 4°C para análises posteriores. As aparas cozidas foram desintegradas em cerca de 20 L de água destilada durante 5 minutos, procedendo-se, posteriormente, à crivagem da suspensão de pasta num crivo vibratório equipado com uma placa de ranhuras de 0,15 mm. Os incozidos ou rejeitos recolhidos no crivo foram secos em estufa a 105°C e quantificados por gravimetria. O teor de incozidos (% mássica na base de madeira a.s.) calculou-se através da razão entre a massa de incozidos a.s. e a massa de madeira a.s. usada.

A pasta crivada foi centrifugada e lavada várias vezes até que a condutividade da água de lavagem fosse inferior a 50 mS/cm. Após a última centrifugação, a pasta crua foi esfarelada e pesada, tendo-se também determinado o teor de humidade da mesma a fim de determinar a quantidade de pasta crivada a.s. obtida em cada cozimento. O rendimento crivado (% mássica na base de madeira a.s.) do cozimento foi, então, obtido através da razão entre a massa de pasta crivada a.s. e a massa de madeira a.s. usada. O rendimento total (% mássica na base de madeira a.s.) foi calculado como a soma do rendimento crivado e teor de incozidos.

Uma vez que durante a desintegração e crivagem da pasta crua, assim como na lavagem da mesma, se perde algum material, nomeadamente, na forma de finos, quantificaram-se experimentalmente as perdas mecânicas da pasta durante estes processos (as perdas mecânicas foram contabilizadas procedendo-se 1) à desintegração e crivagem e 2) à lavagem de uma pasta crivada cuja massa foi determinada com rigor antes e depois das operações em causa). As perdas mecânicas na desintegração e crivagem da pasta foram quantificadas em 1,0% (base massa de pasta a.s.), enquanto que as perdas na lavagem da pasta contabilizaram-se em 0,4% (base massa de pasta a.s.). Estes valores servem como factores de correcção para o rendimento crivado.

I.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO LICOR BRANCO

O licor branco foi preparado com reagentes comerciais: hidróxido de sódio (NaOH), sulfureto de sódio (Na₂S) e carbonato de sódio calcinado (Na₂CO₃), cujas quantidades foram pesadas e dissolvidas em água destilada a cerca de 4°C. As quantidades destes reagentes foram previamente calculadas com base nas purezas dos mesmos e de forma a obter as condições de carga alcalina activa (AA), índice de sulfureto (IS), actividade (A) e razão líquido/madeira adequadas ao cozimento *kraft*. A solução resultante foi titulada no titulador automático de modo a verificar se as concentrações dos químicos activos eram as pretendidas.

A titulação do licor branco foi feita através do “Teste ABC” que se baseia na norma SCAN-N 2:88. A 5 mL de licor adicionou-se cerca de 50 mL de água destilada e 25 mL de cloreto de bário a 10%, cuja adição em excesso tem por objectivo a precipitação dos carbonatos presentes no licor. A solução resultante foi titulada com HCl (0,5 M) até ao primeiro ponto de equivalência – teste A – que ocorre para um valor de pH próximo de 9,3

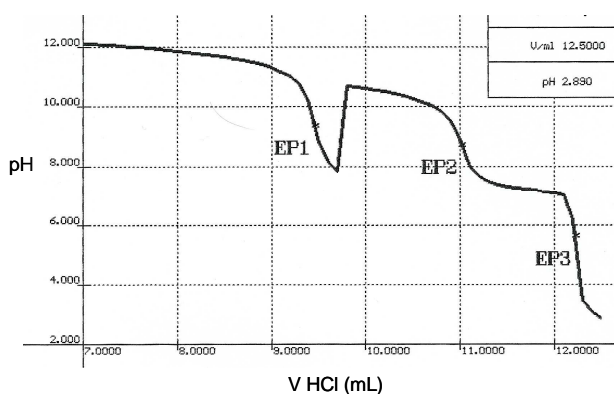


Figura I.1: Teste ABC de um licor branco.

(EP1 da Figura). No teste A titula-se o ião hidróxido proveniente do hidróxido de sódio e metade do sulfureto de sódio, o que equivale à alcalinidade efectiva do licor branco. Após o primeiro ponto de equivalência, adicionou-se à solução 5 mL de formaldeído a 40% e procedeu-se a nova titulação até ao segundo ponto de equivalência – teste B – que ocorre para um valor de pH próximo de 8,6

(EP2 da Figura). O formaldeído adicionado reage com os iões HS^- , libertando uma quantidade equivalente de iões OH^- e, como tal, o teste B equivale à alcalinidade activa do licor branco. Continuou-se a titulação até ao terceiro ponto de equivalência – teste C - que ocorre para um valor à alcalinidade total do licor. O volume de ácido gasto entre os pontos B e C corresponde à titulação do ião CO_3^{2-} proveniente da dissociação do carbonato de bário que ocorre para valores de pH inferiores a 8.

I.2 CARACTERIZAÇÃO DAS PASTAS CRUAS

As pastas cruas foram caracterizadas em termos de índice kappa (IK) e viscosidade intrínseca, de modo a conhecer, respectivamente, o grau de deslenhificação e o grau de despolimerização da celulose atingidos em cada cozimento efectuado.

I.2.1 Determinação do IK

O grau de deslenhificação da pasta crua alcançado durante o cozimento é medido através da quantidade de lenhina residual nessa pasta. A determinação da quantidade de lenhina residual é, contudo, um método moroso e, como tal, geralmente recorre-se à determinação do índice kappa, IK, por forma a estimar a quantidade de lenhina total na pasta, LT, que consiste na soma da lenhina de Klason (insolúvel) e da lenhina solúvel. A proporcionalidade entre a LT e o IK depende da espécie de madeira e do tipo de cozimento usados, mas geralmente para a madeira de folhosas assume-se que: $\text{LT} (\%) = 0,15 \text{ IK}$ [353]. Carvalho *et al.* determinaram a relação entre a LT e o IK para pastas cruas de *E. globulus*, obtendo, para uma gama de IK entre 8 e 70, a relação: $\text{LT} (\%) = 0,187 \text{ IK} - 0,75$ [78].

A lenhina pode sofrer oxidação (em particular nos anéis aromáticos) por vários oxidantes, nomeadamente pelo permanganato de potássio em condições ácidas. Deste modo, o consumo de permanganato necessário para oxidar uma pasta constitui um indicador do teor de lenhina contido nessa pasta. A determinação do índice kappa na pasta crua foi realizada segundo a Norma Portuguesa NP 3168/95, na qual o IK se determina a partir do número de mililitros de uma solução de permanganato 0,1N consumidos por grama de pasta a.s., sob condições normalizadas. Desintegrou-se uma determinada quantidade de pasta em 790 mL de água a $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$ (a massa de pasta deve corresponder ao consumo de cerca de 50% da quantidade de KMnO_4 adicionada). À suspensão adicionou-se uma mistura composta por 100 mL de solução padronizada de KMnO_4 , 0,1N, e 100 mL de H_2SO_4 , 2 M, à temperatura $25,0^\circ\text{C}$. Após 10 minutos exactos da adição da

mistura, a reacção foi interrompida por adição de 20 mL de KI, 2 M, e o iodo livre foi titulado com uma solução padronizada de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0,2 M, utilizando uma solução de amido como indicador. Cada medição de IK foi acompanhada pela realização de um ensaio branco que seguiu os mesmos passos apresentados, mas sem adição de pasta.

Para além da lenhina, a pasta possui outras estruturas oxidáveis que podem consumir permanganato, contribuindo para o valor do IK [113]. As estruturas insaturadas associadas aos polissacarídeos e extractáveis contribuem de forma pouco significativa para o valor de IK [117]. Por outro lado, as ligações duplas do ácido hexenurónico são relevantes para o consumo de permanganato, dando-se muitas vezes a designação de “falsa lenhina” a estas estruturas ácidas [114,115,117]. O elevado teor de xilanas das madeiras folhosas tornam a contribuição das estruturas de ácido hexenurónico para o IK particularmente significativa. Segundo vários autores, a contribuição do HexA para o IK da pasta é inferior a 10% no caso de pastas cruas com IK não corrigido de cerca de 40, mas para pastas com IK não corrigido de cerca de 10 a contribuição do HexA para o IK da pasta pode ascender até 50% [114-117]. Pedroso e Carvalho [118] determinaram que, para o eucalipto nacional, cada 11 mmol de HexA na pasta corresponde a uma unidade de IK. Estes autores mostram ainda que uma pasta com IK de cerca de 14 (IK médio da pasta crua industrial) obtida com IS entre 15% e 40% (gama onde se inclui o IS da prática industrial) possui um teor de HexA próximo de 50 mmol/kg pasta [118], o que significa que o HexA contribui em cerca de 30% para o IK dessa pasta crua.

I.2.2 Determinação da viscosidade

O grau de degradação ou despolimerização da celulose pode ser medida através da viscosidade da pasta cuja determinação é baseada na norma SCAN-CM 15:88. Neste método, a viscosidade é medida através da comparação do tempo de escoamento de uma solução de pasta celulósica através de um capilar de um viscosímetro, com o tempo de escoamento do solvente puro. O solvente mais usado para esse fim é a cupri-etilenodiamina, CED, que consiste num complexo de cobre com uma amina. Antes de proceder às medições do tempo de escoamento no viscosímetro foi necessário desintegrar a pasta em água durante cerca de 30 min. Após este tempo, a suspensão de pasta foi solubilizada na solução de CED, deixando a mistura resultante em agitação (sem ar) durante aproximadamente 30 min.

A viscosidade intrínseca de uma solução é o valor da viscosidade da solução extrapolado para uma concentração igual a zero da amostra e é calculada a partir da equação de Martin: $\eta_{sp} / C = [\eta] \exp^{(K.[\eta].C)}$. A viscosidade específica, η_{sp} , é dada por: $\eta_{sp} = \eta / \eta_0 - 1$ onde η é a viscosidade da

solução e η_0 a viscosidade do solvente. \underline{C} é a concentração da pasta dissolvida e \underline{K} é uma constante empírica que assume um valor igual a 0,13 para o sistema celulose-CED.

A relação entre a viscosidade intrínseca e o grau de polimerização, GP, da celulose é traduzida pela equação de Mark-Houwink: $[\eta] = k.GP^\alpha$ onde k e α são constantes dependentes da estrutura molecular. A norma SCAN-CM 15:88 usa $k=0,905$ e $\alpha=1,33$.

Embora a viscosidade da pasta constitua um indicador do grau de polimerização da celulose largamente usado a nível industrial, é reconhecido que o valor deste parâmetro é afectado por vários factores e, por isso, a sua análise deve ser efectuada com cautela. A caracterização da distribuição das massas moleculares da celulose e das hemiceluloses fornece uma informação mais detalhada acerca do processo de degradação dos polissacarídeos e pode ser obtida por cromatografia de permeação em gel (GPC) após a dissolução da pasta num solvente adequado. Actualmente, o solvente mais usado para esse fim consiste numa solução de cloreto de lítio em *N,N*-dimetilacetamida [308,354,355].

I.3 CARACTERIZAÇÃO DO LICOR NEGRO

A determinação das alcalinidades activa e efectiva do licor negro foi realizada através do “Teste ABC modificado” que se baseia no método descrito na norma Tappi T625 cm-85. O licor negro contém na sua composição quantidades significativas de ácidos orgânicos resultantes das reacções de degradação dos polissacarídeos e de fenolatos provenientes da degradação da lenhina que consomem titulante dando informação, por excesso, das concentrações alcalinas residuais. Como tal, este método recorre ao uso de cloreto de bário em excesso de forma a precipitar o carbonato e os fenolatos presentes no licor, sendo a titulação efectuada no sobrenadante resultante. A 25 mL de licor negro adicionou-se cerca de 50 mL de cloreto de bário a 20% e água até ao volume final de 500 mL. Após agitar bem a solução anterior deixou-se sedimentar até que o sobrenadante não apresentasse partículas em suspensão. Titulou-se, então, o sobrenadante com HCl (0,10 M) até de pH igual a 9,3 para determinação da alcalinidade efectiva residual do licor negro [353,356]. Após a primeira titulação, adicionou-se à solução 5 mL de formaldeído a 40% e procedeu-se a nova titulação até pH igual a 8,3, obtendo-se assim a alcalinidade activa residual do licor.

APÊNDICE II – BRANQUEAMENTO ECF

A sequência de branqueamento convencional ECF é constituída por cinco estágios: $D_0E_1D_1E_2D_2$. As condições de temperatura e tempo dos estágios de dióxido de cloro (D) e de extracção alcalina com NaOH (E) estão resumidas na Tabela II.1.

Em cada um dos estágios ácidos, a carga de ClO_2 (calculada como cloro activo, Cl_2) foi ajustada de modo a que se atingisse uma brancura ISO final das pastas igual a $90\% \pm 1\%$. O pH da suspensão de pasta nestes estágios foi ajustado ao valor apresentado na Tabela II.1, usando uma solução de H_2SO_4 0,5M. Por sua vez, as cargas de NaOH usadas nos estágios de extracção alcalina E_1 e E_2 foram constantes e iguais a 2,1% e 0,6%, respectivamente.

Tabela II.1: Condições de operação do branqueamento ECF.

Estágio	Temperatura (°C)	Tempo (min)	pH inicial
D_0	50	25	3,0
E_1	70	120	---
D_1	70	240	4,0
E_2	70	120	---
D_2	70	240	4,0

Todos os estágios foram realizados a uma consistência igual a 10%. A pasta e os reagentes foram introduzidos em sacos plástico fechados que foram colocados num banho termostaticado com a temperatura desejada, sendo a mistura homogeneizada em intervalos de tempo regulares.

Após a realização de cada um dos estágios a mistura foi filtrada, tendo-se guardado o filtrado para medição do pH final deste. No caso dos estágios de dióxido foi também determinada a concentração de cloro residual no filtrado recolhido. A pasta filtrada foi lavada com água ultra-pura a $35 \pm 5^\circ C$ e guardada num saco preto ao abrigo da luz. Após os estágios de dióxido determinou-se a brancura das pastas através do procedimento descrito na norma ISO 2470:1999. Após o estágio E_1 efectuou-se a medição do micro-kappa das pastas.

A estabilidade da brancura das pastas brancas foi avaliada através da medição da brancura destas após o teste de reversão que consistiu no armazenamento de uma folha de pasta na estufa a $105^\circ C$, durante 1 hora (TAPPI T260 om-91).